

Patent  
Attorney's Docket No. 003510-106

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Patent Application of )  
 )  
Junichi YAMANOUCI et al ) Group Art Unit: Not Assigned  
 )  
Application No.: 09/922,842 ) Examiner: Not Assigned  
 )  
Filed: August 7, 2001 )  
 )  
For: INK FOR INK JET RECORDING, )  
 ) METHOD OF PRODUCING INK FOR  
 ) INK JET RECORDING, AND INK JET  
 ) RECORDING METHOD )

**CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY**

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign applications in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application No. 2000-238817

Filed: August 7, 2000;

Japanese Patent Application No. 2001-230507

Filed: July 30, 2001.

In support of this claim, enclosed are certified copies of said prior foreign applications. Said prior foreign applications were referred to in the oath or declaration. Acknowledgment of receipt of the certified copies is requested.

Respectfully submitted,

BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS, L.L.P.

Date: October 31, 2001

By: \_\_\_\_\_

Jonathan D. Baskin

Registration No. 39,499

P.O. Box 1404  
Alexandria, Virginia 22313-1404  
(703) 836-6620



日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 8月 7日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-238817

出 願 人

Applicant(s):

富士写真フイルム株式会社

2001年 5月31日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3050549

【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-00520

【提出日】 平成12年 8月 7日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09D 11/00

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 山之内 淳一

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 石塚 孝宏

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要



【書類名】 明細書

【発明の名称】 インクジェット用インク、インクジェット用インクの製造方法及びインクジェット記録方法

【特許請求の範囲】

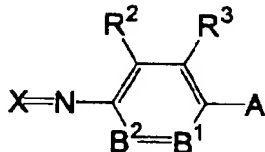
【請求項1】 沸点150℃以上の疎水性高沸点有機溶媒及び油溶性染料を少なくとも含有する着色微粒子分散物に、水不溶性のイオン性基含有ポリマーを添加してなることを特徴とするインクジェット用インク。

【請求項2】 水不溶性のイオン性基含有ポリマーを乳化分散によって微粒子分散物とし、着色微粒子分散物に添加する請求項1に記載のインクジェット用インク。

【請求項3】 油溶性染料が下記一般式(I)で表される請求項1又は2に記載のインクジェット用インク。

【化1】

一般式(I)



前記一般式(I)において、Xは、カラー写真カプラーの残基を表す。Aは、 $-NR^4R^5$ 又はヒドロキシ基を表す。前記R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、又は複素環基を表す。B<sup>1</sup>は、 $=C(R^6)-$ 又は $=N-$ を表す。B<sup>2</sup>は、 $-C(R^7)=$ 又は $-N=$ を表す。R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、 $-OR^{51}$ 、 $-SR^{52}$ 、 $-CO_2R^{53}$ 、 $-OCOR^{54}$ 、 $-NR^{55}R^{56}$ 、 $-CONR^{57}R^{58}$ 、 $-SO_2R^{59}$ 、 $-SO_2NR^{60}R^{61}$ 、 $-NR^{62}CONR^{63}R^{64}$ 、 $-NR^{65}CO_2R^{66}$ 、 $-COR^{67}$ 、 $-NR^{68}COR^{69}$ 又は $-NR^{70}SO_2R^{71}$ を表す。前記R<sup>51</sup>、R<sup>52</sup>、R<sup>53</sup>、R<sup>54</sup>、R<sup>55</sup>、R<sup>56</sup>、R<sup>57</sup>、R<sup>58</sup>、R<sup>59</sup>、R<sup>60</sup>、R<sup>61</sup>、R<sup>62</sup>、R<sup>63</sup>、R<sup>64</sup>、R<sup>65</sup>、R<sup>66</sup>、R<sup>67</sup>、R<sup>68</sup>、R<sup>69</sup>、R<sup>70</sup>及びR<sup>71</sup>は、各々独立に、水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。R<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>と、R<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>と、R<sup>4</sup>とR<sup>5</sup>と

、 $R^5$ と $R^6$ と、及び、 $R^6$ と $R^7$ とは、互いに結合して環を形成してもよい。

【請求項 4】 着色微粒子における疎水性高沸点有機溶媒の含有量が 25 質量%以上である請求項 1 から 3 のいずれかに記載のインクジェット用インク。

【請求項 5】 水不溶性のイオン性基含有ポリマーが、 $0.01 \sim 3.0 \text{ mol/g}$  のイオン性基を有する請求項 1 から 4 のいずれかに記載のインクジェット用インク。

【請求項 6】 水不溶性のイオン性基含有ポリマーにおけるイオン性基が、カルボキシル基及びスルホン酸基の少なくとも一方である請求項 1 から 5 のいずれかに記載のインクジェット用インク。

【請求項 7】 疎水性高沸点有機溶媒の  $25^\circ\text{C}$  における比誘電率が  $3 \sim 12$  である請求項 1 から 6 のいずれかに記載のインクジェット用インク。

【請求項 8】 着色微粒子分散物における着色微粒子の平均粒子径が  $100 \text{ nm}$  以下である請求項 1 から 7 のいずれかに記載のインクジェット用インク。

【請求項 9】 請求項 1 から 8 のいずれかに記載のインクジェット用インクを用いて記録を行うことを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項 10】 記録を行う受像材料が、多孔性無機顔料を含むインク受容層を支持体上に有してなる請求項 9 に記載のインクジェット記録方法。

【請求項 11】 沸点  $150^\circ\text{C}$  以上の疎水性高沸点有機溶媒及び油溶性染料を少なくとも含有する着色微粒子を水性媒体に分散して着色微粒子分散物を得る工程と、水不溶性のイオン性基含有ポリマーを乳化分散してなる微粒子分散物と、前記着色微粒子分散物とを混合する工程とを含むことを特徴とするインクジェット用インクの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、油溶性染料を含有する水系の着色微粒子分散物を含有してなるインクジェット用インク、該インクジェット用インクの製造方法、及び該インクジェット用インクを用いたインクジェット記録方法に関し、さらに詳しくは、記録画像の品質が高く、画像の耐水性及び画像堅牢性に優れ、インクの経時安定性及び

吐出安定性に優れた、サーマル、圧電、電界又は音響インクジェット方式に好適なインクジェット用インク、インクジェット用インクの製造方法及びインクジェット記録方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、コンピュータの普及に伴い、インクジェットプリンターがオフィスだけでなく家庭でも、紙、フィルム、布等の印字等に広く利用されている。インクジェット用インクとしては、油性インク、水性インク、固体状インクが知られているが、これらの中でも、製造容易性、取扱性、臭気性、安全性等の点で水性インクが有利であり、水性インクが主流となっている。

【0003】

しかし、前記水性インクの多くは、分子状態で溶解する水溶性染料を用いているため、透明性及び色濃度が高いという利点があるものの、染料が水溶性であるため耐水性が悪く、いわゆる普通紙に印字すると滲み（ブリード）を生じて著しく印字品質が低下したり、耐光性が悪いという問題がある。

【0004】

そこで、前記問題を解決する目的で顔料や分散染料を用いた水性インクが、例えば、特開昭56-157468号、特開平4-18468号、同8-183920号、同10-110126号、同10-195355号等の各公報において提案されている。

ところが、これらの水性インクの場合、耐水性はある程度向上するものの十分とは言えず、顔料インクの場合は染料インクに比べ発色が劣ることや、前記顔料インクや染料分散物のインクは保存安定性に欠けること、ならびに、インク吐出での目詰まりを起こしやすいこと、等の問題がある。

また、最近のインクジェット技術の高画質化志向の高まりによって使用されるようになった、表面に多孔質無機顔料を含むインク受容層を設けた記録紙（以下、「写真画質用紙」と称することがある。）においては、前記顔料や分散染料を用いた水性インクは染込み性に乏しく、手で擦ると表面から前記顔料や染料が剥離し易いという問題がある。

## 【 0 0 0 5 】

また、特開昭 5 8 - 4 5 2 7 2 号、特開平 6 - 3 4 0 8 2 5 号、同 7 - 2 6 8 2 5 4 号、同 7 - 2 6 8 2 5 7 号、同 7 - 2 6 8 2 6 0 号の各公報には、ポリウレタンやポリエステル分散物粒子に染料を内包させる方法が提案されている。

しかしながら、これらに記載の分散物では、所望の濃度に染料を内包すると分散安定性に優れた着色粒子が得られにくいという欠点を有しており、また前記同様、染料の剥離について問題がある。

## 【 0 0 0 6 】

さらに、特開平 1 0 - 2 7 9 8 7 3 号公報には、アクリル系ポリマーと油性染料とを有機溶媒に溶かし、分散後有機溶媒を除去することで着色ポリマー微粒子を作る方法が開示されているが、記録画像の品質、特に写真画質用の紙媒体に記録した際の品質や、連続記録における安定性において問題があり、また、分散物の経時安定性も十分とはいえない、という問題がある。

## 【 0 0 0 7 】

一方、特公平 5 - 7 6 9 7 7 号公報には、水への溶解度が小さく、比重が水に近い有機溶媒に油性染料を溶解し分散せしめたインク組成物が開示されているが、ここで規定された有機溶媒は、一般に油性染料との相溶性が不充分であるため記録濃度が低く、場合によっては保存中に染料が析出し、ノズルの目詰まりの原因となることが明らかになった。また、上記同様、分散物の経時安定性にも問題がある。

## 【 0 0 0 8 】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前記従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、

本発明は、サーマル、圧電、電界又は音響インクジェット方式に好適であり、紙依存性がなく、任意に選択した紙に印字した際の発色性・色調に優れ、高記録濃度を可能とし、写真画質用紙へのインク浸透性に優れ、印字直後の汚れを解消し、かつ画像の耐水性、画像堅牢性に優れるとともに、インクの経時安定性及び吐出安定性にも優れるインクジェット用インク、該インクジェット用インクの製

造方法、及び、該インクジェット用インクを用い、高品質の記録が可能なインクジェット記録方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

前記課題を解決するための手段は、以下の通りである。即ち、

<1> 沸点150℃以上の疎水性高沸点有機溶媒及び油溶性染料を少なくとも含有する着色微粒子分散物に、水不溶性のイオン性基含有ポリマーを添加してなることを特徴とするインクジェット用インクである。

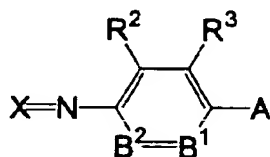
<2> 水不溶性のイオン性基含有ポリマーを乳化分散によって微粒子分散物とし、着色微粒子分散物に添加する前記<1>に記載のインクジェット用インクである。

<3> 油溶性染料が下記一般式（I）で表される前記<1>又は<2>に記載のインクジェット用インクである。

【0010】

【化2】

一般式（I）



【0011】

前記一般式（I）において、Xは、カラー写真カプラーの残基を表す。Aは、 $-NR^4R^5$ 又はヒドロキシ基を表す。前記 $R^4$ 及び $R^5$ は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、又は複素環基を表す。 $B^1$ は、 $=C(R^6)-$ 又は $=N-$ を表す。 $B^2$ は、 $-C(R^7)=$ 又は $-N=$ を表す。 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^6$ 及び $R^7$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、 $-OR^{51}$ 、 $-SR^{52}$ 、 $-CO_2R^{53}$ 、 $-OCOR^{54}$ 、 $-NR^{55}R^{56}$ 、 $-CONR^{57}R^{58}$ 、 $-SO_2R^{59}$ 、 $-SO_2NR^{60}R^{61}$ 、 $-NR^{62}CONR^{63}R^{64}$ 、 $-NR^{65}CO_2R^{66}$ 、 $-COR^{67}$ 、 $-NR^{68}COR^{69}$ 又は $-NR^{70}SO_2R^{71}$ を表す。前

記 $R^{51}$ 、 $R^{52}$ 、 $R^{53}$ 、 $R^{54}$ 、 $R^{55}$ 、 $R^{56}$ 、 $R^{57}$ 、 $R^{58}$ 、 $R^{59}$ 、 $R^{60}$ 、 $R^{61}$ 、 $R^{62}$ 、 $R^{63}$ 、 $R^{64}$ 、 $R^{65}$ 、 $R^{66}$ 、 $R^{67}$ 、 $R^{68}$ 、 $R^{69}$ 、 $R^{70}$ 及び $R^{71}$ は、各々独立に、水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。 $R^2$ と $R^3$ と、 $R^3$ と $R^4$ と、 $R^4$ と $R^5$ と、 $R^5$ と $R^6$ と、及び、 $R^6$ と $R^7$ とは、互いに結合して環を形成してもよい。

## 【 0 0 1 2 】

< 4 > 着色微粒子における疎水性高沸点有機溶媒の含有量が25質量%以上である前記< 1 >から< 3 >のいずれかに記載のインクジェット用インクである。

< 5 > 水不溶性のイオン性基含有ポリマーが、0.01~3.0mmol/gのイオン性基を有する前記< 1 >から< 4 >のいずれかに記載のインクジェット用インクである。

< 6 > 水不溶性のイオン性基含有ポリマーにおけるイオン性基が、カルボキシル基及びスルホン酸基の少なくとも一方である前記< 1 >から< 5 >のいずれかに記載のインクジェット用インクである。

< 7 > 疎水性高沸点有機溶媒の25℃における比誘電率が3~12である前記< 1 >から< 6 >のいずれかに記載のインクジェット用インクである。

< 8 > 着色微粒子分散物における着色微粒子の平均粒子径が100nm以下である前記< 1 >から< 7 >のいずれかに記載のインクジェット用インクである。

< 9 > 前記< 1 >から< 8 >のいずれかに記載のインクジェット用インクを用いて記録を行うことを特徴とするインクジェット記録方法である。

< 10 > 記録を行う受像材料が、多孔性無機顔料を含むインク受容層を支持体上に有してなる前記< 9 >に記載のインクジェット記録方法である。

< 11 > 沸点150℃以上の疎水性高沸点有機溶媒及び油溶性染料を少なくとも含有する着色微粒子を水性媒体に分散して着色微粒子分散物を得る工程と、水不溶性のイオン性基含有ポリマーを乳化分散してなる微粒子分散物と、前記着色微粒子分散物とを混合する工程とを含むことを特徴とするインクジェット用インクの製造方法である。

## 【 0 0 1 3 】

## 【発明の実施の形態】

(インクジェット用インク)

以下、本発明のインクジェット用インクについて説明する。

本発明のインクジェット用インクは、沸点150℃以上の疎水性高沸点有機溶媒及び油溶性染料を少なくとも含有する着色微粒子分散物に、水不溶性のイオン性基含有ポリマーを添加してなる。

#### 【0014】

##### <着色微粒子分散物>

ここでは、前記着色微粒子分散物について説明する。

本発明の着色微粒子分散物は、沸点150℃以上の疎水性高沸点有機溶媒と油溶性染料の少なくともそれぞれ1種を含む着色微粒子が、水性媒体中に分散されているものである。

さらに詳しく述べると、本発明の着色微粒子分散物とは、沸点150℃以上の疎水性高沸点有機溶媒と油溶性染料とが、水性媒体中に微粒子状の油滴として分散され、いわゆる乳化分散状態になっているものである。

なお、本発明における「水性媒体」とは、水、又は少量の水混和性有機溶剤と水との混合物に、必要に応じて界面活性剤、湿潤剤、安定剤、防腐剤等の添加剤を添加したものを意味する。

#### 【0015】

##### ー油溶性染料ー

ここでは、前記着色微粒子分散物に含有される油溶性染料について説明する。

本発明に使用可能な油溶性染料のうち、イエロー染料としては、任意のものを使用することができる。例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類、ピラゾロン類、ピリドン類、開鎖型活性メチレン化合物類を有するアリール若しくはヘテリルアゾ染料；例えばカップリング成分として開鎖型活性メチレン化合物類を有するアゾメチン染料；例えばベンジリデン染料やモノメチンオキシノール染料等のようなメチン染料；例えばナフトキノン染料、アントラキノン染料等のようなキノン系染料等があり、これ以外の染料種としてはキノフタロン染料、ニトロ・ニトロソ染料、アクリジン染料、アクリジノン染料等を挙げることができる。

#### 【0016】

本発明に使用可能な油溶性染料のうち、マゼンタ染料としては、任意のものを使用することができる。例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリール若しくはヘテリルアゾ染料；例えばカップリング成分としてピラゾロン類、ピラゾロトリアゾール類を有するアゾメチン染料；例えばアリーリデン染料、スチリル染料、メロシアニン染料、オキソノール染料のようなメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサントゲン染料のようなカルボニウム染料、例えばナフトキノン、アントラキノン、アントラピリドン等のようなキノン系染料、例えばジオキサジン染料等のような縮合多環系染料等を挙げるることができる。

## 【 0 0 1 7 】

本発明に使用可能な油溶性染料のうち、シアン染料としては、任意のものを使用することができる。例えばインドアニリン染料、インドフェノール染料あるいはカップリング成分としてピロロトリアゾール類を有するアゾメチン染料；シアニン染料、オキソノール染料、メロシアニン染料のようなポリメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサントゲン染料のようなカルボニウム染料；フタロシアニン染料；アントラキノン染料；例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリール若しくはヘテリルアゾ染料、インジゴ・チオインジゴ染料を挙げるることができる。

## 【 0 0 1 8 】

前記の各染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてイエロー、マゼンタ、シアンの各色を呈するものであってもよく、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

## 【 0 0 1 9 】

前記油溶性染料の中でも、好ましい具体例としては、以下のものが挙げられるが、本発明はこれらに何ら限定されるものではない。

例えば、C. I. ソルベント・ブラック 3, 7, 27, 29 及び 34；C. I. ソルベント・イエロー 14, 16, 19, 29, 30, 56, 82, 93 及び



162; C. I. ソルベント・レッド1, 3, 8, 18, 24, 27, 43, 49, 51, 72, 73, 109, 122, 132及び218; C. I. ソルベント・バイオレット3; C. I. ソルベント・ブルー2, 11, 25, 35及び70; C. I. ソルベント・グリーン3及び7; 並びにC. I. ソルベント・オレンジ2等が好ましい。

これらの中でも、Nubian Black PC-0850、Oil Black HBB、Oil Yellow129、Oil Yellow105、Oil Pink312、Oil Red5B、Oil Scarlet308、Vali Fast Blue2606、Oil Blue BOS (オリエント化学(株)製)、Neopen Yellow075、Neopen Mazona SE1378、Neopen Blue808、Neopen Blue FF4012、Neopen Cyan FF4238 (BASF社製)等がより好ましい。

#### 【0020】

また、本発明においては、水非混和性有機溶媒に溶解する範囲で分散染料を用いることもでき、その好ましい具体例としては、以下のものが挙げられるが、本発明はこれらに何ら限定されるものではない。

例えば、C. I. ディスパーズイエロー5, 42, 54, 64, 79, 82, 83, 93, 99, 100, 119, 122, 124, 126, 160, 184:1, 186, 198, 199, 201, 204, 224及び237; C. I. ディスパーズオレンジ13, 29, 31:1, 33, 49, 54, 55, 66, 73, 118, 119及び163; C. I. ディスパーズレッド54, 60, 72, 73, 86, 88, 91, 92, 93, 111, 126, 127, 134, 135, 143, 145, 152, 153, 154, 159, 164, 167, 177, 181, 204, 206, 207, 221, 239, 240, 258, 277, 278, 283, 311, 323, 343, 348, 356及び362; C. I. ディスパーズバイオレット33; C. I. ディスパーズブルー56, 60, 73, 87, 113, 128, 143, 148, 154, 158, 165, 165:1, 165:2, 176, 183, 185, 197, 198, 201

、214、224、225、257、266、267、287、354、358、365及び368；並びにC. I. ディスパーズグリーン6：1及び9等が好ましい。

## 【0021】

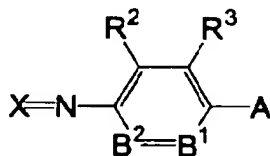
また、前記油溶性染料の中でも、カラー写真材料に利用される、カプラー及び現像主薬から酸化によって生成する色素が好ましく、その中でも、下記一般式（I）で表される化合物がより好ましい。

なお、以下に、一般式（I）で表される化合物の説明をするが、下記一般式（I）の各基のうち、少なくとも1つが以下に示す好ましい範囲である化合物が好ましく、より多くの基が好ましい範囲である化合物がより好ましく、全ての基が好ましい範囲である化合物が特に好ましい。

## 【0022】

## 【化3】

## 一般式（I）



## 【0023】

前記一般式（I）において、Xは、カラー写真カプラーの残基を表す。Aは、 $-NR^4R^5$ 又はヒドロキシ基を表す。前記 $R^4$ 及び $R^5$ は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、又は複素環基を表す。

Aとしては、 $-NR^4R^5$ が好ましい。 $R^4$ 及び $R^5$ としては、各々独立に、水素原子及び脂肪族基が好ましく、水素原子、アルキル基及び置換アルキル基がより好ましく、水素原子、炭素原子数1～18のアルキル基及び炭素原子数1～18の置換アルキル基が特に好ましい。

## 【0024】

前記一般式（I）において、 $B^1$ は、 $=C(R^6)-$ 又は $=N-$ を表す。 $B^2$ は、 $-C(R^7)=$ 又は $-N=$ を表す。 $B^1$ 及び $B^2$ が、同時に $-N=$ とならないのが

好ましく、 $B^1$ が $=C(R^6)-$ であり、 $B^2$ が $-C(R^7)=$ であるのがより好ましい。

## 【0025】

前記一般式(I)において、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^6$ 及び $R^7$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、 $-OR^{51}$ 、 $-SR^{52}$ 、 $-CO_2R^{53}$ 、 $-OCOR^{54}$ 、 $-NR^{55}R^{56}$ 、 $-CONR^{57}R^{58}$ 、 $-SO_2R^{59}$ 、 $-SO_2NR^{60}R^{61}$ 、 $-NR^{62}CONR^{63}R^{64}$ 、 $-NR^{65}CO_2R^{66}$ 、 $-COR^{67}$ 、 $-NR^{68}COR^{69}$ 又は $-NR^{70}SO_2R^{71}$ を表す。

前記 $R^{51}$ 、 $R^{52}$ 、 $R^{53}$ 、 $R^{54}$ 、 $R^{55}$ 、 $R^{56}$ 、 $R^{57}$ 、 $R^{58}$ 、 $R^{59}$ 、 $R^{60}$ 、 $R^{61}$ 、 $R^{62}$ 、 $R^{63}$ 、 $R^{64}$ 、 $R^{65}$ 、 $R^{66}$ 、 $R^{67}$ 、 $R^{68}$ 、 $R^{69}$ 、 $R^{70}$ 及び $R^{71}$ は、各々独立に、水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。

## 【0026】

これらの中でも、 $R^2$ 及び $R^7$ としては、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、 $-OR^{51}$ 、 $-NR^{62}CONR^{63}R^{64}$ 、 $-NR^{65}CO_2R^{66}$ 、 $-NR^{68}COR^{69}$ 及び $-NR^{70}SO_2R^{71}$ が好ましく、水素原子、フッ素原子、塩素原子、アルキル基、置換アルキル基、 $-NR^{62}CONR^{63}R^{64}$ 及び $-NR^{68}COR^{69}$ がより好ましく、水素原子、塩素原子、炭素原子数1～10のアルキル基及び炭素原子数1～10の置換アルキル基が特に好ましく、水素原子、炭素原子数1～4のアルキル基及び炭素原子数1～4の置換アルキル基が最も好ましい。

## 【0027】

また、これらの中でも、 $R^3$ 及び $R^6$ としては、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子及び脂肪族基が好ましく、水素原子、フッ素原子、塩素原子、アルキル基及び置換アルキル基がより好ましく、水素原子、塩素原子、炭素原子数1～10のアルキル基及び炭素原子数1～10の置換アルキル基が特に好ましく、水素原子、炭素原子数1～4のアルキル基及び炭素原子数1～4の置換アルキル基が最も好ましい。

## 【0028】

前記一般式(I)において、 $R^2$ と $R^3$ と、 $R^3$ と $R^4$ と、 $R^4$ と $R^5$ と、 $R^5$ と $R^6$ と、及び、 $R^6$ と $R^7$ とは、互いに結合して環を形成してもよい。該環を形成する

組み合わせとしては、 $R^3$ と $R^4$ 、 $R^4$ と $R^5$ 及び $R^5$ と $R^6$ の組み合わせが好ましい。

【0029】

$R^2$ と $R^3$ と、又は $R^6$ と $R^7$ とが、互いに結合して形成する環としては、5員環又は6員環が好ましい。該環としては、芳香族環（例えば、ベンゼン環等）又は、不飽和複素環（例えば、ピリジン環、イミダゾール環、チアゾール環、ピリミジン環、ピロール環、フラン環等）が好ましい。

$R^3$ と $R^4$ と、又は $R^5$ と $R^6$ とが、互いに結合して形成する環としては、5員環又は6員環が好ましい。該環としては、テトラヒドロキノリン環及びジヒドロインドール環が好ましい。

$R^4$ と $R^5$ とが互いに結合して形成する環としては、5員環又は6員環が好ましい。該環としては、ピロリジン環、ピペリジン環及びモルホリン環が好ましい。

【0030】

本明細書において、脂肪族基とは、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アラルキル基及び置換アラルキル基を意味する。

前記アルキル基は、分岐状であってもよいし、環状であってもよい。前記アルキル基における炭素原子数は1～20が好ましく、1～18がより好ましい。

前記置換アルキル基におけるアルキル部分は、上記アルキル基の場合と同様である。

前記アルケニル基は、分岐状であってもよいし、環状であってもよい。前記アルケニル基の炭素原子数は2～20が好ましく、2～18がより好ましい。

前記置換アルケニル基におけるアルケニル部分は、上記アルケニル基の場合と同様である。

前記アルキニル基は、分岐状であってもよいし、環状であってもよい。前記アルキニル基の炭素原子数は2～20が好ましく、2～18がより好ましい。

前記置換アルキニル基におけるアルキニル部分は、上記アルキニル基の場合と同様である。

前記アラルキル基及び置換アラルキル基におけるアルキル部分は、上記アルキ

ル基の場合と同様である。

前記アラルキル基及び置換アラルキル基におけるアリール部分は、下記アリール基の場合と同様である。

前記置換アルキル基、前記置換アルケニル基、前記置換アルキニル基及び前記置換アラルキル基におけるアルキル部分の置換基としては、例えば、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、複素環基、 $-OR^{111}$ 、 $-SR^{112}$ 、 $-CO_2R^{113}$ 、 $-NR^{114}R^{115}$ 、 $-CONR^{116}R^{117}$ 、 $-SO_2R^{118}$ 及び $-SO_2NR^{119}R^{120}$ が挙げられる。

前記 $R^{111}$ 、 $R^{112}$ 、 $R^{113}$ 、 $R^{114}$ 、 $R^{115}$ 、 $R^{116}$ 、 $R^{117}$ 、 $R^{118}$ 、 $R^{119}$ 及び $R^{120}$ は、各々独立に、水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。

前記置換アラルキル基におけるアリール部分の置換基としては、下記置換アリール基の置換基の例と同様のものが挙げられる。

#### 【 0 0 3 1 】

本明細書において、芳香族基とは、アリール基及び置換アリール基を意味する。

前記アリール基としては、フェニル基及びナフチル基が好ましく、フェニル基がより好ましい。

前記置換アリール基におけるアリール部分は、上記アリール基の場合と同様である。

前記置換アリール基の置換基としては、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、脂肪族基、複素環基、 $-OR^{121}$ 、 $-SR^{122}$ 、 $-CO_2R^{123}$ 、 $-NR^{124}R^{125}$ 、 $-CONR^{126}R^{127}$ 、 $-SO_2R^{128}$ 及び $-SO_2NR^{129}R^{130}$ が挙げられる。

前記 $R^{121}$ 、 $R^{122}$ 、 $R^{123}$ 、 $R^{124}$ 、 $R^{125}$ 、 $R^{126}$ 、 $R^{127}$ 、 $R^{128}$ 、 $R^{129}$ 及び $R^{130}$ は、各々独立に、水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。

#### 【 0 0 3 2 】

本明細書において、複素環基としては、飽和複素環又は不飽和複素環を有する基の双方が含まれる。複素環は、5員又は6員環であるのが好ましい。また、複素環には、脂肪族環、芳香族環又は他の複素環が縮合していてもよい。

該複素環におけるヘテロ原子としては、例えば、ホウ素原子、窒素原子、酸素

原子、硫黄原子、セレン原子及びテルル原子等が挙げられる。その中でも、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子が好ましい。

該複素環を構成する原子のうち、炭素原子が遊離の原子価（一価）を有する（複素環基は炭素原子において結合する）複素環基が好ましい。

前記飽和複素環としては、例えば、ピロリジン環、モルホリン環、2-ボラー  
1, 3-ジオキサラン環及び1, 3-チアゾリジン環が挙げられる。

前記不飽和複素環としては、イミダゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾトリアゾール環、ベンゾセレナゾール環、ピリジン環、ピリミジン環及びキノリン環が挙げられる。

また、前記複素環基は、置換基を有していてもよい。該置換基としては、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、脂肪族基、芳香族基、複素環基、 $-OR^{131}$ 、 $-SR^{132}$ 、 $-CO_2R^{133}$ 、 $-NR^{134}R^{135}$ 、 $-CONR^{136}R^{137}$ 、 $-SO_2R^{138}$ 及び $SO_2NR^{139}R^{140}$ が挙げられる。

前記 $R^{131}$ 、 $R^{132}$ 、 $R^{133}$ 、 $R^{134}$ 、 $R^{135}$ 、 $R^{136}$ 、 $R^{137}$ 、 $R^{138}$ 、 $R^{139}$ 及び $R^{140}$ は、各々独立に、水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。

### 【 0 0 3 3 】

前記カプラーとしては、以下のカプラーが好ましい。

イエローカプラーとしては、米国特許3, 933, 501号、同4, 022, 620号、同4, 326, 024号、同4, 401, 752号、同4, 248, 961号、特公昭58-10739号、英国特許1, 425, 020号、同1, 476, 760号、米国特許3, 973, 968号、同4, 314, 023号、同4, 511, 649号、欧州特許249, 473A号、同502, 424A号の式(I), (II)で表されるカプラー、同513, 496A号の式(1), (2)で表されるカプラー（特に18頁のY-28）、同568, 037A号のクレーム1の式(I)で表されるカプラー、米国特許5, 066, 576号のカラム1の45~55行の一般式(I)で表されるカプラー、特開平4-274425号の段落0008の一般式(I)で表されるカプラー、欧州特許498, 381A1号の40頁のクレーム1に記載のカプラー（特に18頁のD-35）、同447, 969A1号の4頁の式(Y)で表されるカプラー（特に、Y-1（1

7頁), Y-54 (41頁))、米国特許4, 476, 219号のカラム7の36~58行の式(II)~(IV)で表されるカプラー(特にII-17, 19(カラム17), II-24(カラム19))が挙げられる。

【0034】

マゼンタカプラーとしては、米国特許4, 310, 619号、同4, 351, 897号、欧州特許73, 636号、米国特許3, 061, 432号、同3, 725, 067号、リサーチ・ディスクロージャーNo. 24220(1984年6月)、同No. 24230(1984年6月)、特開昭60-33552号、同60-43659号、同61-72238号、同60-35730号、同55-118034号、同60-185951号、米国特許4, 500, 630号、同4, 540, 654号、同4, 556, 630号、国際公開WO88/04795号、特開平3-39737号(L-57(11頁右下), L-68(12頁右下), L-77(13頁右下)、欧州特許456, 257号の[A-4]-63(134頁), [A-4]-73, -75(139頁)、同486, 965号のM-4, -6(26頁), M-7(27頁)、同571, 959A号のM-45(19頁)、特開平5-204106号の(M-1)(6頁)、同4-362631号の段落0237のM-22、が挙げられる。

【0035】

シアンカプラーとしては、米国特許4, 052, 212号、同4, 146, 396号、同4, 228, 233号、同4, 296, 200号、欧州特許73, 636号、特開平4-204843のCX-1, 3, 4, 5, 11, 12, 14, 15(14~16頁); 特開平4-43345のC-7, 10(35頁), 34, 35(37頁), (I-1), (I-17)(42~43頁); 特開平6-67385の請求項1の一般式(Ia)又は(Ib)で表されるカプラーが挙げられる。

【0036】

その他、特開昭62-215272号(91頁)、特開平2-33144号(3頁, 30頁)、EP355, 660A(4頁, 5頁, 45頁, 47頁)記載のカプラーも有用である。

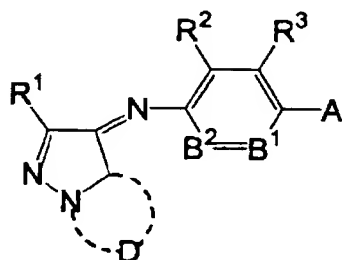
【0037】

前記一般式 (I) で表される化合物の中でも、マゼンタ染料としては、下記一般式 (II) で表される化合物がさらに好ましい。

【0038】

【化4】

一般式 (II)



【0039】

前記一般式 (II) において、 $R^1$  は水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、 $-OR^{11}$ 、 $-SR^{12}$ 、 $-CO_2R^{13}$ 、 $-OCOR^{14}$ 、 $-NR^{15}R^{16}$ 、 $-CONR^{17}R^{18}$ 、 $-SO_2R^{19}$ 、 $-SO_2NR^{20}R^{21}$ 、 $-NR^{22}CONR^{23}R^{24}$ 、 $-NR^{25}CO_2R^{26}$ 、 $-COR^{27}$ 、 $-NR^{28}COR^{29}$  又は  $-NR^{30}SO_2R^{31}$  を表す。前記  $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ 、 $R^{27}$ 、 $R^{28}$ 、 $R^{29}$ 、 $R^{30}$  及び  $R^{31}$  は、各々独立に、水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。また、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $A$ 、 $B^1$ 、及び  $B^2$  は、前記一般式 (I) の場合と同義であり、それらの好ましい範囲も同様である。

【0040】

前記一般式 (II) において、 $D$  は、5員又は6員の含窒素複素環を形成する原子群を表し、少なくとも1つの置換基で置換されていてもよい。また、前記複素環は、さらに別の環と縮合環を形成してもよい。

$D$  で表される5員又は6員の含窒素複素環を形成する原子群における、少なくとも1つの置換基としては、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、 $-OR^{81}$ 、 $-SR^{82}$ 、 $-CO_2R^{83}$ 、 $-OCOR^{84}$ 、 $-NR^{85}R^{86}$ 、 $-CONR^{87}R^{88}$



、 $-\text{SO}_2\text{R}^{89}$ 、 $-\text{SO}_2\text{NR}^{90}\text{R}^{91}$ 、 $-\text{NR}^{92}\text{CONR}^{93}\text{R}^{94}$ 、 $-\text{NR}^{95}\text{CO}_2\text{R}^{96}$ 、 $-\text{COR}^{97}$ 、 $-\text{NR}^{98}\text{COR}^{99}$ 及び $-\text{NR}^{100}\text{SO}_2\text{R}^{101}$ が挙げられる。

前記 $\text{R}^{81}$ 、 $\text{R}^{82}$ 、 $\text{R}^{83}$ 、 $\text{R}^{84}$ 、 $\text{R}^{85}$ 、 $\text{R}^{86}$ 、 $\text{R}^{87}$ 、 $\text{R}^{88}$ 、 $\text{R}^{89}$ 、 $\text{R}^{90}$ 、 $\text{R}^{91}$ 、 $\text{R}^{92}$ 、 $\text{R}^{93}$ 、 $\text{R}^{94}$ 、 $\text{R}^{95}$ 、 $\text{R}^{96}$ 、 $\text{R}^{97}$ 、 $\text{R}^{98}$ 、 $\text{R}^{99}$ 、 $\text{R}^{100}$ 及び $\text{R}^{101}$ は、各々独立に、水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。

#### 【0041】

前記一般式 (II) において、 $\text{R}^1$ としては、水素原子、脂肪族基、芳香族基、 $-\text{OR}^{11}$ 、 $-\text{SR}^{12}$ 、 $-\text{NR}^{15}\text{R}^{16}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}^{19}$ 、 $-\text{NR}^{22}\text{CONR}^{23}\text{R}^{24}$ 、 $-\text{NR}^{25}\text{CO}_2\text{R}^{26}$ 、 $-\text{NR}^{28}\text{COR}^{29}$ 及び $-\text{NR}^{30}\text{SO}_2\text{R}^{31}$ が好ましく、水素原子、脂肪族基、芳香族基、 $-\text{OR}^{11}$ 及び $-\text{NR}^{15}\text{R}^{16}$ がより好ましく、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アルコキシ基、置換アルコキシ基、フェノキシ基、置換フェノキシ基、ジアルキルアミノ基、及び置換ジアルキルアミノ基がさらに好ましく、水素原子、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数1～10の置換アルキル基、炭素原子数6～10のアリール基及び炭素原子数6～10の置換アリール基が特に好ましく、水素原子、炭素原子数1～6のアルキル基及び炭素原子数1～6の置換アルキル基が最も好ましい。

#### 【0042】

前記一般式 (II) において、Aとしては、 $-\text{NR}^4\text{R}^5$ が好ましい。また、Dとしては、5員の含窒素複素環を形成するのが好ましく、5員の含窒素複素環としては、例えば、イミダゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環がより好ましい。

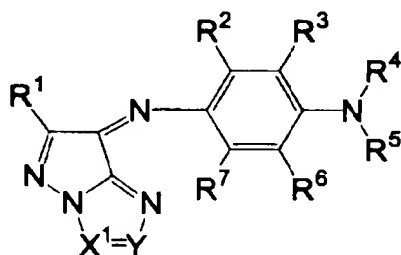
#### 【0043】

前記一般式 (II) で表される化合物の中でも、下記一般式 (III) で表される油溶性のピラゾロトリアゾールアゾメチン化合物が特に好ましい。

#### 【0044】

【化 5】

一般式 (III)



【0 0 4 5】

前記一般式 (III) において、 $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ 、及び  $R^7$  は、前記一般式 (II) の場合と同義である。また、 $X^1$  及び  $Y$  は、各々独立に、 $-C(R^8)=$  又は  $-N=$  を表す。 $R^8$  は、水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。 $X^1$  及び  $Y$  の一方は必ず  $-N=$  であり、また、 $X^1$  及び  $Y$  が同時に  $-N=$  となることはない。

【0 0 4 6】

前記一般式 (III) において、 $R^8$  としては、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基及び置換アリール基が好ましく、水素原子、炭素数 1～150 の置換アルキル基及び炭素数 6～150 の置換アリール基がより好ましく、炭素数 1～100 の置換アルキル基及び炭素数 6～100 の置換アリール基が特に好ましい。

【0 0 4 7】

前記一般式 (III) で表される化合物の中でも、 $X^1$  が  $-N=$  であり、 $Y$  が  $-C(R^8)=$  となるピラゾロトリアゾールアゾメチン化合物が好ましい。

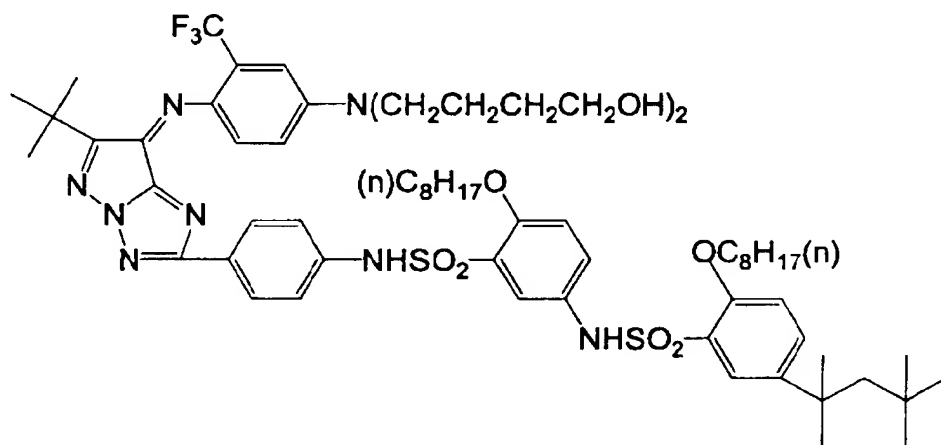
【0 0 4 8】

次に、前記一般式 (II) で表されるピラゾロトリアゾールアゾメチン化合物の例示化合物 (M-1～16) を以下に示すが、本発明は、これらに何ら限定されるものではない。

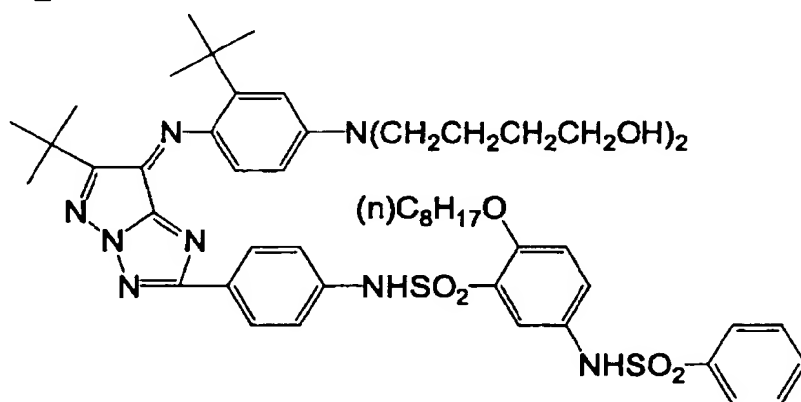
【0 0 4 9】

【化 6】

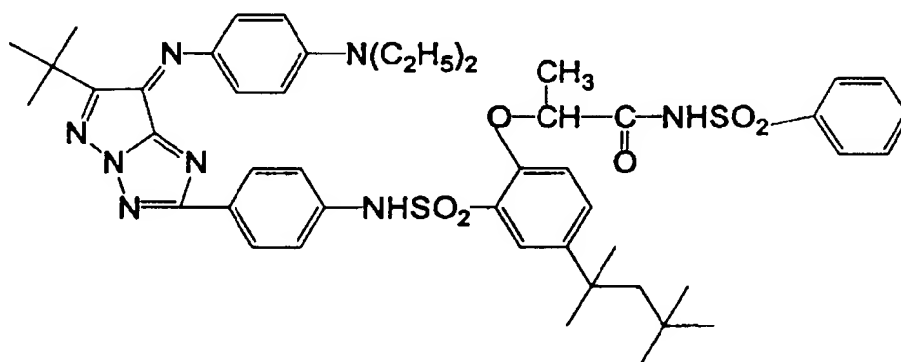
M-1



M-2



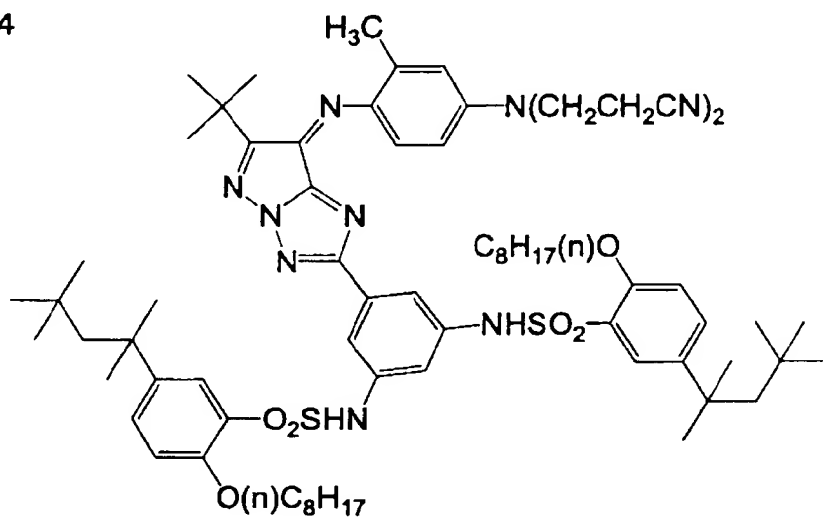
M-3



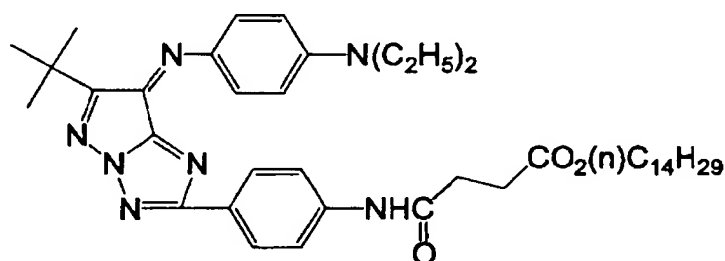
【0050】

【化 7】

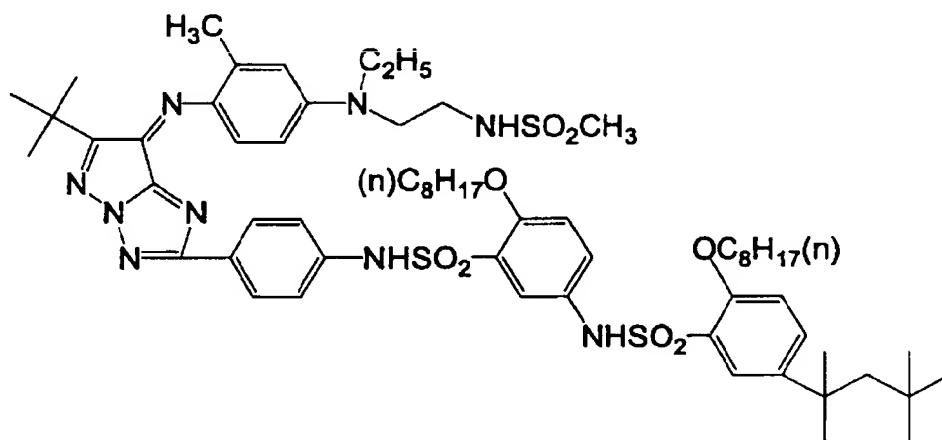
M-4



M-5



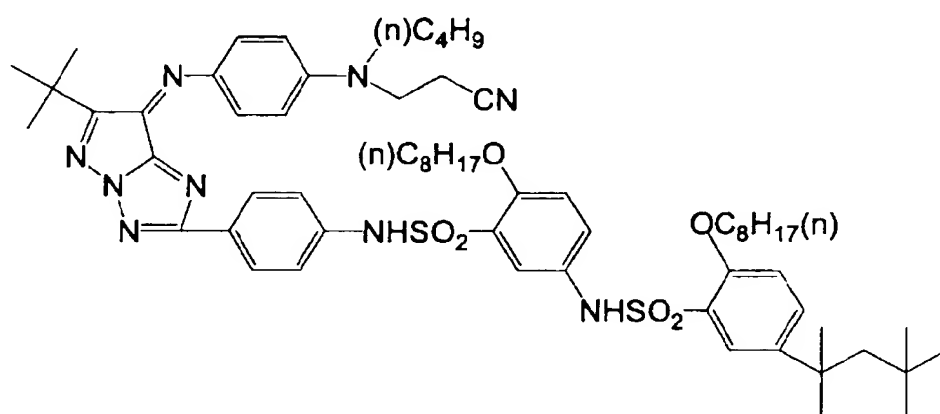
M-6



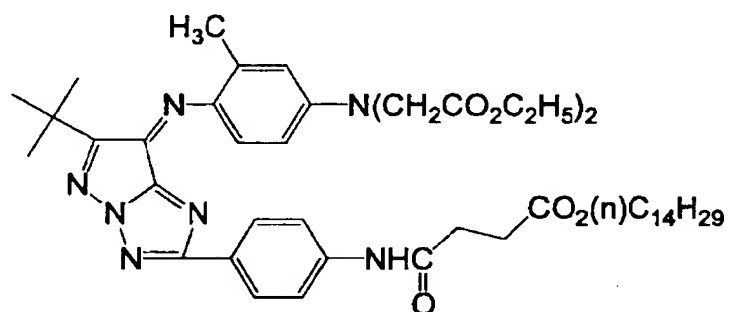
【 0 0 5 1 】

【化 8】

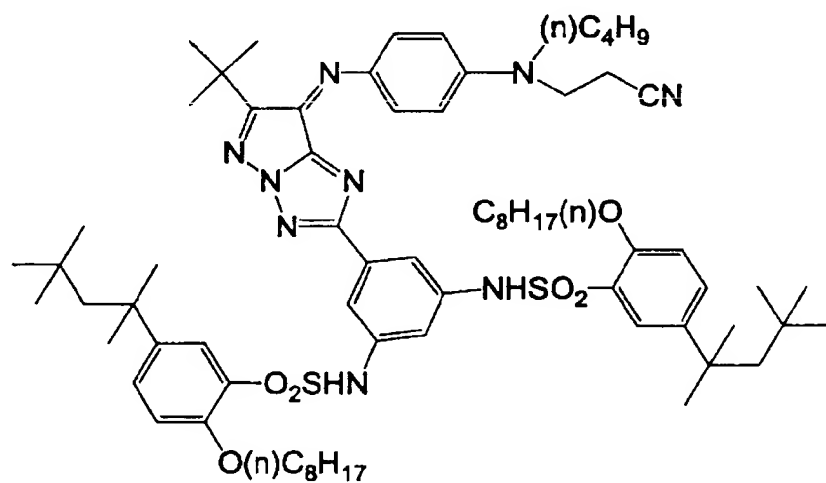
M-7



M-8



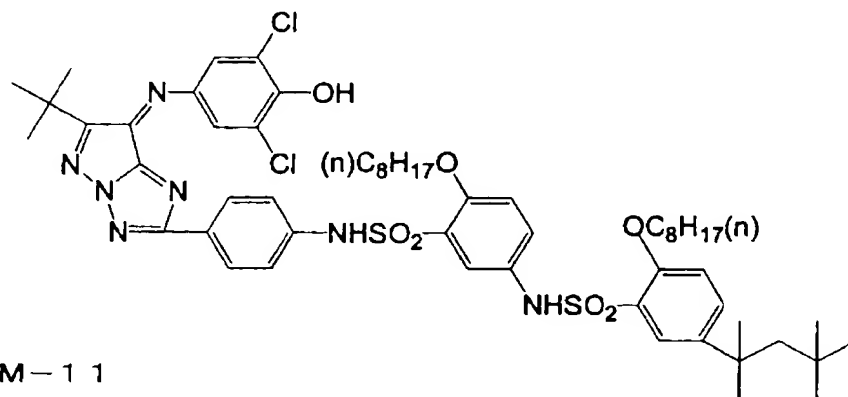
M-9



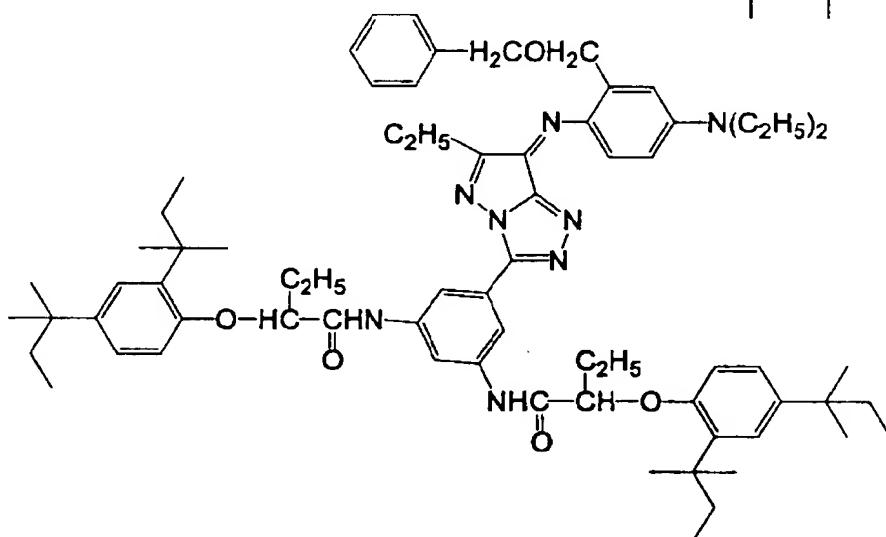
【 0 0 5 2 】

【化 9】

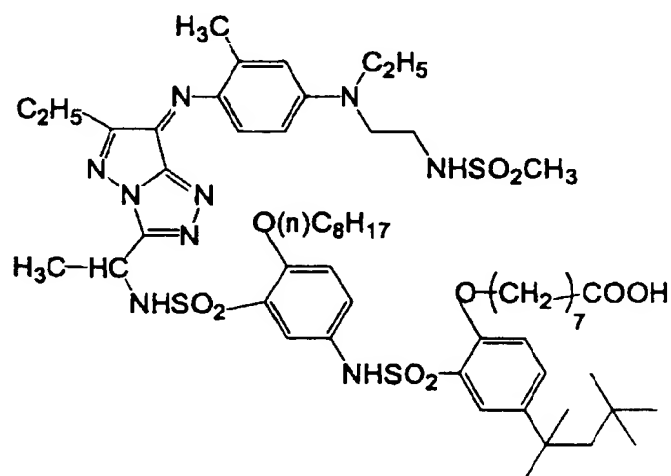
M-10



M-11



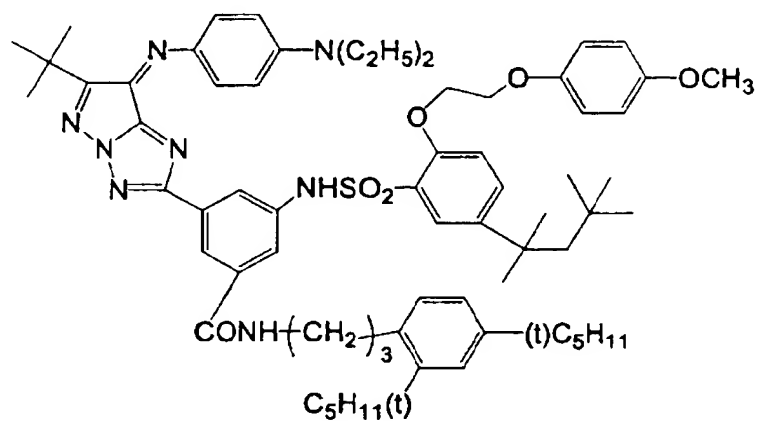
M-12



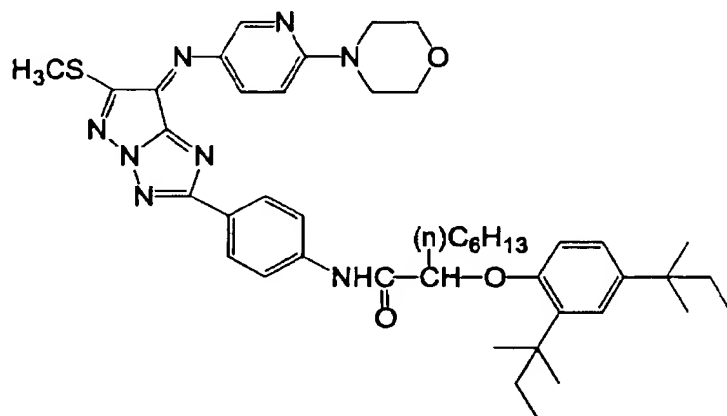
【0053】

【化 1 0】

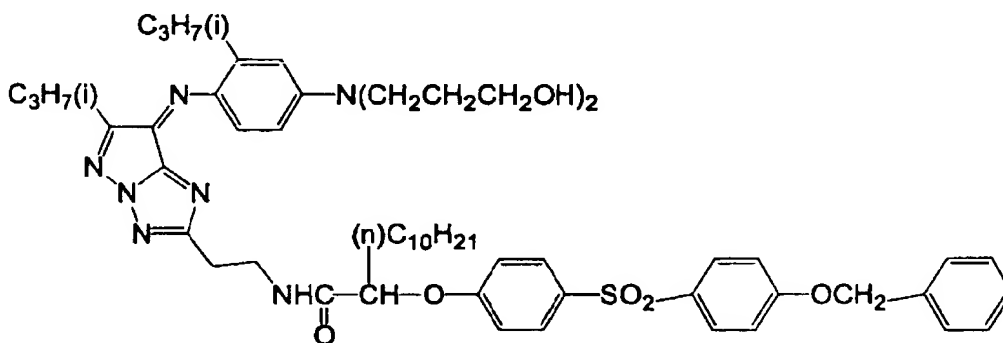
M-13



M-14



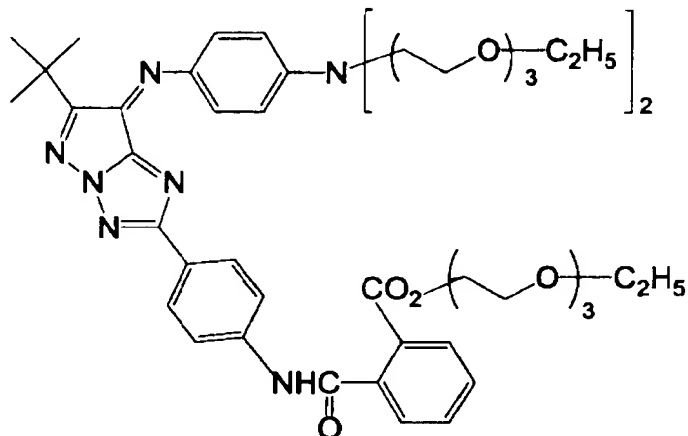
M-15



【 0 0 5 4 】

【化 1 1】

M-16



【0 0 5 5】

本発明に使用可能な化合物としては、さらに、特願２０００－７８４９１号明細書に記載されている例示化合物が挙げられるが、これらに何ら限定されるものではない。

【0056】

前記一般式（II）で表される化合物は、例えば特開平4-126772号、特公平7-94180号公報及び特願2000-78491号明細書に記載された方法を参考にして、合成することができる。

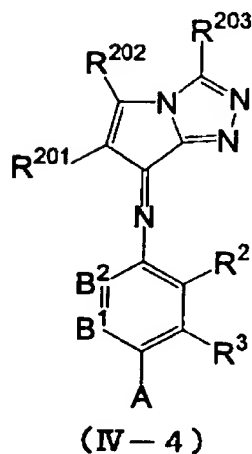
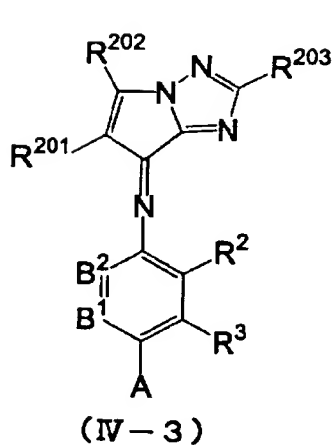
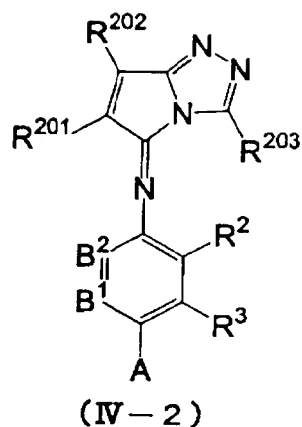
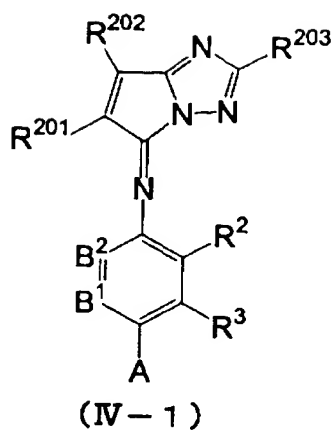
【 0 0 5 7 】

また、シアン染料としては、下記式(IV-1)～(IV-4)で表されるピロロトリアゾールアゾメチン化合物が、特に好ましく用いられる。

【 0 0 5 8 】



【化 1 2】



【0059】

前記式 (IV-1) ~ (IV-4) において、A、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $B^1$  及び  $B^2$  は、前記一般式 (I) の場合と同義であり、それらの好ましい範囲も同じである。 $R^{201}$ 、 $R^{202}$  及び  $R^{203}$  は、各々独立に、前記一般式 (II) における  $R^1$  と同義である。 $R^{201}$  及び  $R^{202}$  は、互いに結合して環構造を形成してもよい。

【0060】

さらに、前記式 (IV-1) ~ (IV-4) で表されるピロロトリアゾールアゾメチン化合物における  $R^{201}$  が、ハメット置換基定数  $\sigma_p$  値 0.30 以上の電子吸引性基であるものは、吸収がシャープであり、より好ましい。

そして、ピロロトリアゾールアゾメチン化合物における  $R^{201}$  及び  $R^{202}$  のハメ

ット置換基定数  $\sigma_p$  値の和が、0.70 以上のものはシアン色として優れた色相を呈し、特に好ましい。

## 【0061】

ここでは、前記式 (IV-1) ~ (IV-4) で表されるピロロトリアゾールアゾメチン化合物の色相について説明する。

前記式 (IV-1) ~ (IV-4) で表されるピロロトリアゾールアゾメチン化合物は、 $R^{201}$ 、 $R^{202}$ 、 $R^{203}$ 、及び  $R^2$ 、 $R^3$ 、A、 $B^1$ 、 $B^2$  の組合せにより、さまざまな色相を持つことができる。

前記式 (IV-1) ~ (IV-4) で表されるピロロトリアゾールアゾメチン化合物は、 $R^{201}$  が電子吸引性の置換基であると、そうでない場合と比較して吸収波形がシャープとなり好ましい。そして、前記電子吸引性の程度が強いほど吸収波形はよりシャープになる。この点から  $R^{201}$  としては、アルキル基やアリアル基よりも、ハメット置換基定数  $\sigma_p$  値が 0.30 以上の電子吸引性基が好ましく、0.45 以上の電子吸引性基がより好ましく、0.60 以上の電子吸引性基が特に好ましい。

## 【0062】

前記ピロロトリアゾールアゾメチン化合物は、マゼンタ色素としても、シアン色素としても用いることができるが、シアン色素として用いるのがより好ましい。なお、前記式 (IV-1) ~ (IV-4) で表されるピロロトリアゾールアゾメチン化合物は、マゼンタ色素としても使用することができる。

前記式 (IV-1) ~ (IV-4) で表されるピロロトリアゾールアゾメチン化合物をシアン化合物とするためには、 $R^{201}$  及び  $R^{202}$  のハメット置換基定数  $\sigma_p$  値の和が 0.70 以上なのが好ましい。この  $\sigma_p$  値の和が 0.70 未満であると、吸収極大波長がシアン色素としては短波長となり、人間の目には青色に見え、好ましくない。その中でも、 $R^{202}$  のハメット置換基定数  $\sigma_p$  値が 0.30 以上のものがより好ましい。また、 $R^{201}$  と  $R^{202}$  のハメット置換基定数  $\sigma_p$  値の和は、2.0 以下のものが好ましい。

## 【0063】

前記ハメット置換基定数  $\sigma_p$  値が、0.30 以上の電子吸引性基としては、例

例えば、アシル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルコキシ基、ハロゲン化アリールオキシ基、ハロゲン化アルキルチオ基、2つ以上の $\sigma_p$ 値が0.15以上の電子吸引性基で置換されたアリール基、複素環基などが挙げられる。

## 【0064】

さらに詳しくは、アシル基（例えば、アセチル、3-フェニルプロパノイル等）、アシルオキシ基（例えば、アセトキシ等）、カルバモイル基〔例えば、N-エチルカルバモイル、N,N-ジブチルカルバモイル、N-(2-ドデシルオキシエチル)カルバモイル、N-メチル-N-ドデシルカルバモイル等〕、アルコキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル、ブチルオキシカルボニル、ドデシルオキシカルボニル、オクタデシルオキシカルボニル等）、アリールオキシカルボニル基（例えば、フェノキシカルボニル等）、シアノ基、ニトロ基、アルキルスルフィニル基（例えば、3-フェノキシプロピルスルフィニル等）、アリールスルフィニル基（例えば3-ペンタデシルフェニルスルフィニル等）、アルキルスルホニル基（例えば、メタンスルホニル、オクタンスルホニル等）、アリールスルホニル基（例えば、ベンゼンスルホニル等）、スルファモイル基（例えば、N-エチルスルファモイル、N,N-ジプロピルスルファモイル等）、ハロゲン化アルキル基（例えば、トリフロロメチル、ヘプタフロロプロピル等）ハロゲン化アルコキシ基（例えば、トリフロロメチルオキシ等）、ハロゲン化アリールオキシ基（例えば、ペンタフロロフェニルオキシ等）、ハロゲン化アルキルチオ基（例えば、ジフロロメチルチオ等）、2つ以上の $\sigma_p$ 値が0.15以上の他の電子吸引性基で置換されたアリール基（例えば、2,4-ジニトロフェニル、2,4,6-トリクロロフェニル、ペンタクロロフェニル等）、複素環基（例えば、2-ベンゾオキサゾリル、2-ベンゾチアゾリル、1-フェニル-2-ベンズイミダゾリル、5-クロロ-1-テトラゾリル、1-ピロリル等）が挙げられる。

## 【0065】

前記ハメット  $\sigma_p$  値が 0.45 以上の電子吸引性基としては、アシル基（例えば、アセチル、3-フェニルプロパノイル等）、アルコキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル等）、アリーロキシカルボニル基（例えば、m-クロロフェノキシカルボニル等）、シアノ基、ニトロ基、アルキルスルフィニル基（例えば、n-プロピルスルフィニル等）、アリールスルフィニル基（例えばフェニルスルフィニル等）、アルキルスルホニル基（例えば、メタンスルホニル、n-オクタンスルホニル等）、アリールスルホニル基（例えば、ベンゼンスルホニル等）、スルファモイル基（例えば、N-エチルスルファモイル、N,N-ジメチルスルファモイル等）、ハロゲン化アルキル基（例えば、トリフロロメチル等）などが挙げられる。

## 【0066】

前記ハメット置換基定数  $\sigma_p$  値が 0.60 以上の電子吸引性基としては、シアノ基（0.66）、ニトロ基（0.78）、メタンスルホニル基（0.72）などが挙げられる。

## 【0067】

前記  $R^{201}$  及び  $R^{202}$  のハメット置換基定数  $\sigma_p$  値の和が 0.70 以上の組合せとしては、 $R^{201}$  がシアノ基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基及びハロゲン化アルキル基から選択され、 $R^{202}$  がアシル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、シアノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基及びハロゲン化アルキル基から選択される組み合わせが好ましい。

## 【0068】

本発明におけるピロロトリアゾールアゾメチン化合物の好ましい構造としては、下記一般式（IV-1a）で表される化合物であって、 $R^2$  が、水素原子、炭素数 1～4 のアルキル基、炭素数 1～4 の置換アルキル基、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素）、炭素数 1～5 のアシルアミノ基、炭素数 1～5 のアミノカルボニルアミノ基、又は炭素数 2～5 のアルコキシカルボニルアミノ基であり、 $R^4$  及び  $R^5$  が、各々独立に、水素原子、炭素数 1～18 のアルキル基又は炭素数 1

～18の置換アルキル基であり、 $R^{201}$ 及び $R^{202}$ が、各々独立に、ハメット置換基定数 $\sigma_p$ 値の和が0.30以上の電子吸引性基であり、 $R^{203}$ が、炭素原子数1～18のアルキル基、炭素原子数1～18の置換アルキル基、又は炭素数6～20の置換又は無置換のアリール基であるものが挙げられる。

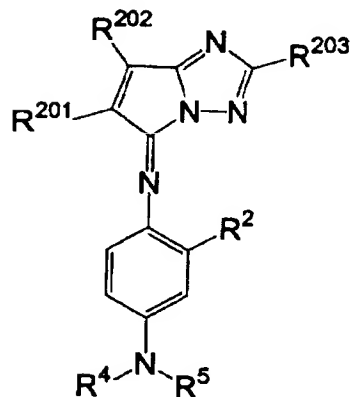
## 【0069】

そして前記ピロロトリアゾールアゾメチン化合物を、シアン色素として用いる場合には、前記好ましい構造の中でも、 $R^{201}$ と $R^{202}$ のハメット置換基定数 $\sigma_p$ 値の和が0.70以上の化合物が好ましく、ハメット置換基定数 $\sigma_p$ 値の和が1.00以上のものがより好ましい。

本発明におけるピロロトリアゾールアゾメチン化合物のうち、下記一般式(IV-1a)で表される構造であって、 $R^2$ が、水素原子又はメチル基であり、 $R^4$ 及び $R^5$ が、各々独立に、炭素原子数1～5のアルキル基であり、 $R^{201}$ がシアノ基であり、 $R^{202}$ がアルコキシカルボニル基であり、 $R^{203}$ がアリール基であるものが、最も好ましい。

## 【0070】

## 【化13】



## (IV-1 a)

## 【0071】

ここで、本明細書で用いられるハメット置換基定数については、特願平11-365188号明細書に記載があり、本発明の $\sigma_p$ 値も、その記載の中で定めるものと同義である。

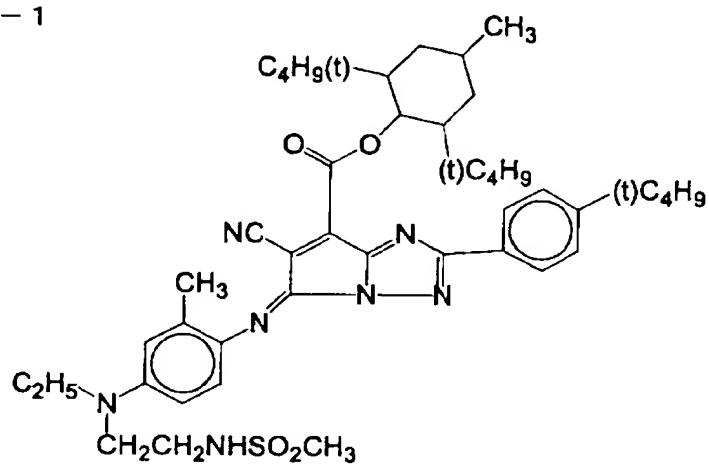
【 0 0 7 2 】

本発明におけるピロロトリアゾールアゾメチン化合物の例示化合物（C-1～9）を以下に挙げるが、本発明は、これらに何ら限定されるものではない。

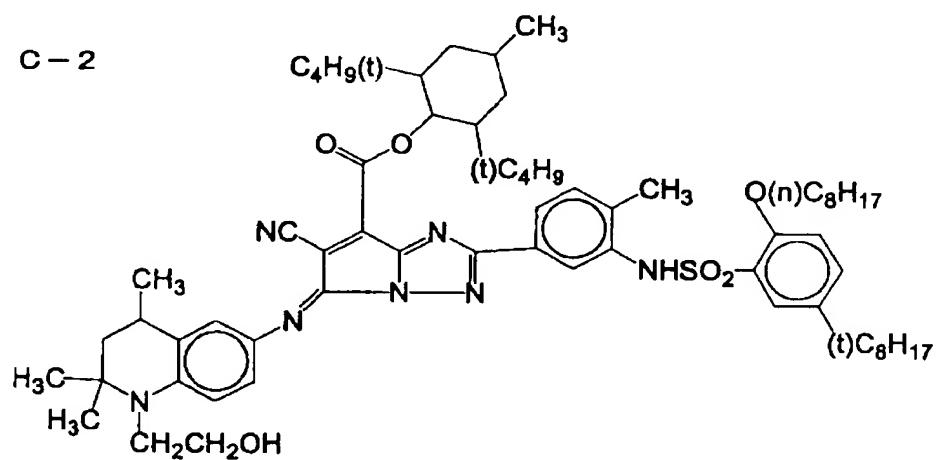
【 0 0 7 3 】

【化 1 4】

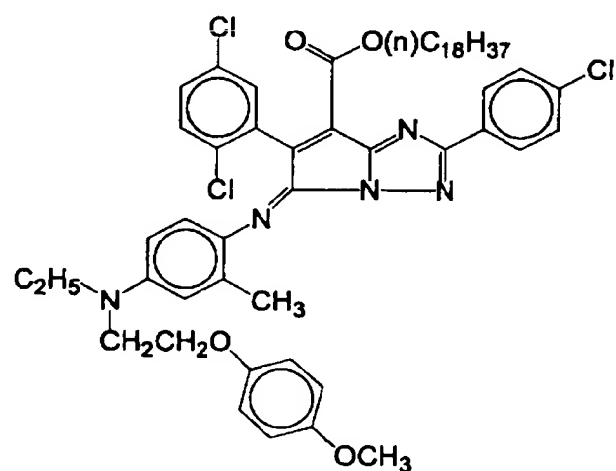
C-1



C-2



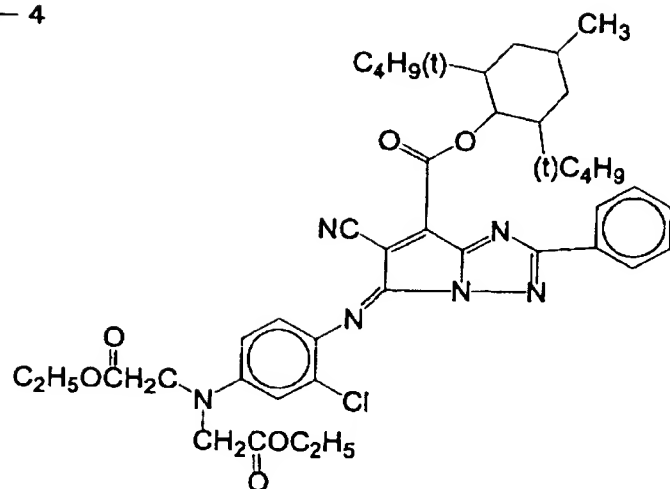
C-3



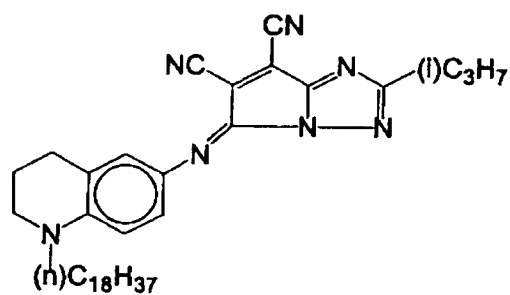
【 0 0 7 4 】

【化 15】

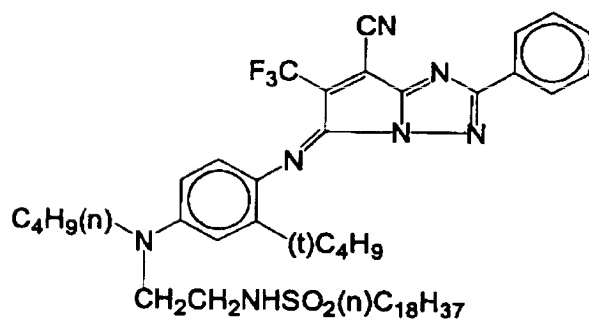
C-4



C-5



C-6

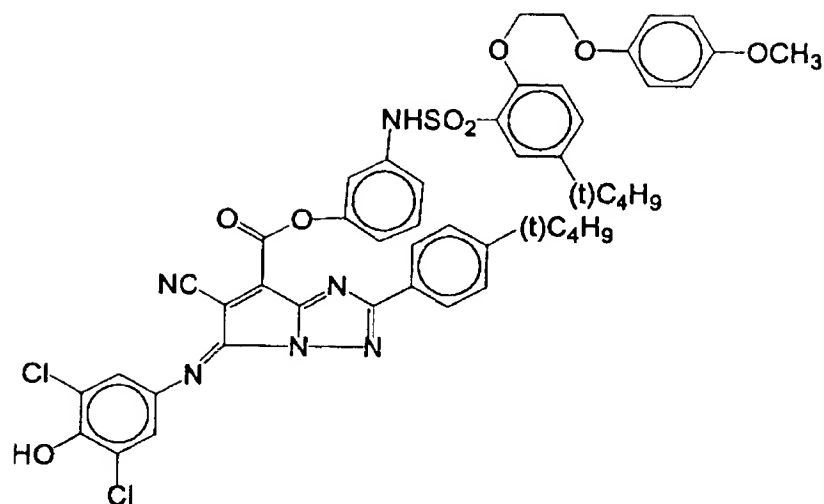


【0075】

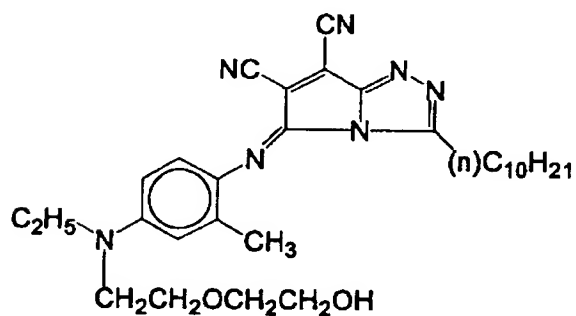


【化16】

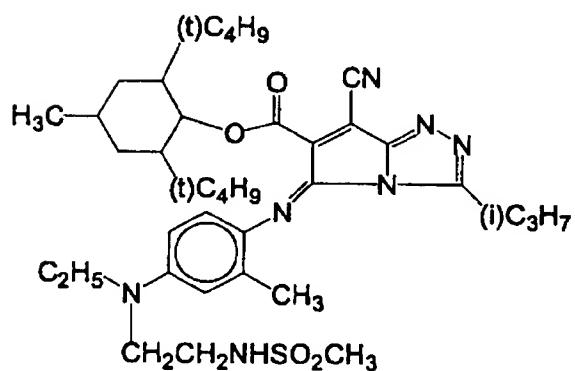
C-7



C-8



C-9



【0076】

本発明に使用可能な化合物としては、さらに特願平11-365188号明細書に記載されている例示化合物が挙げられるが、本発明は、これらに何ら限定されるものではない。

## 【 0 0 7 7 】

なお、前記一般式 (IV-1) ~ (IV-4) で表されるピロロトリアゾールアゾメチン化合物は、特開平 5-177959 号、同 9-292679 号、同 10-62926 号公報、及び特願平 11-365188 号明細書に記載の方法を参考に、合成することができる。

## 【 0 0 7 8 】

## —疎水性高沸点有機溶媒—

本発明において、着色微粒子は疎水性高沸点有機溶媒を含有する。疎水性高沸点有機溶媒は疎水性であり、かつ、沸点は 150℃ 以上である。ここで「疎水性」とは、25℃ における蒸留水に対する溶解度が 3% 以下であることをいう。前記疎水性高沸点有機溶媒の沸点は、170℃ 以上であるのが好ましい。また、前記疎水性高沸点有機溶媒の誘電率は、3~12 が好ましく、4~10 がより好ましい。なお、ここでいう誘電率とは、25℃ における真空中に対する比誘電率を表す。

## 【 0 0 7 9 】

前記疎水性高沸点有機溶媒としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、米国特許第 2,322,027 号等に記載の化合物が挙げられ、リン酸エステル類、脂肪酸エステル類、フタル酸エステル類、安息香酸エステル類、フェノール類、アミド系類の疎水性高沸点有機溶媒が好ましい。

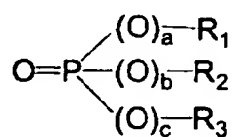
## 【 0 0 8 0 】

前記疎水性高沸点有機溶媒としては、下記式 [S-1] から [S-9] で表される化合物が特に好ましい。

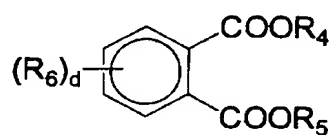
## 【 0 0 8 1 】

【化 1 7】

式〔S-1〕



式〔S-2〕

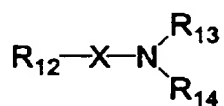


式〔S-3〕  $(\text{Ar}-\text{COO})_g-\text{R}_7$

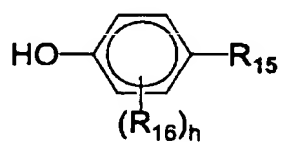
式〔S-4〕  $(\text{R}_8-\text{COO})_f-\text{R}_9$

式〔S-5〕  $\text{R}_{10}-(\text{COO}-\text{R}_{11})_g$

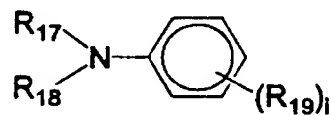
式〔S-6〕



式〔S-7〕



式〔S-8〕



式〔S-9〕  $\text{R}_{20}-\text{S}-\text{R}_{21}$   
 $\quad \quad \quad (\text{O})_j$

【0 0 8 2】

前記式〔S-1〕において、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 及び $\text{R}_3$ は、各々独立に、脂肪族基又は

アリール基を表す。また、 $a$ 、 $b$ 及び $c$ は、各々独立に、0又は1を表す。

【0083】

前記式〔S-2〕において、 $R_4$ 及び $R_5$ は、各々独立に、脂肪族基又はアリール基を表す。

$R_6$ は、ハロゲン原子（F、Cl、Br、I以下同じ）、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基又はアリールオキシカルボニル基を表す。

$d$ は、0～3の整数を表す。 $d$ が複数のとき、複数の $R_6$ は同じであってもよいし、異なってもよい。

【0084】

前記式〔S-3〕において、 $Ar$ は、アリール基を表す。 $e$ は、1～6の整数を表す。 $R_7$ は、 $e$ 個の炭化水素基又はエーテル結合で互いに結合した炭化水素基を表す。

【0085】

前記式〔S-4〕において、 $R_8$ は、脂肪族基を表す。 $f$ は、1～6の整数を表す。 $R_9$ は、 $f$ 個の炭化水素基又はエーテル結合で互いに結合した炭化水素基を表す。

【0086】

前記式〔S-5〕において、 $g$ は、2～6の整数を表す。 $R_{10}$ は、 $g$ 個の炭化水素基（ただしアリール基を除く）を表す。 $R_{11}$ は、脂肪族基又はアリール基を表す。

【0087】

前記式〔S-6〕において、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$ 及び $R_{14}$ は、各々独立に、水素原子、脂肪族基又はアリール基を表す。 $X$ は、 $-CO-$ 又は $SO_2-$ を表す。 $R_{12}$ と $R_{13}$ と、又は、 $R_{13}$ と $R_{14}$ とは、互いに結合して環を形成していてもよい。

【0088】

前記式〔S-7〕において、 $R_{15}$ は、脂肪族基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アリール基又はシアノ基を表す。

$R_{16}$  は、ハロゲン原子、脂肪族基、アリール基、アルコキシ基又はアリールオキシ基を表す。

$h$  は、0～3の整数を表す。 $h$  が複数のとき、複数の  $R_{16}$  は同じであってもよいし、異なってもよい。

【0089】

前記式〔S-8〕において、 $R_{17}$  及び  $R_{18}$  は、各々独立に、脂肪族基又はアリール基を表す。 $R_{19}$  は、ハロゲン原子、脂肪族基、アリール基、アルコキシ基又はアリールオキシ基を表す。 $i$  は、0～4の整数を表す。 $i$  が複数のとき、複数の  $R_{19}$  は、同じであってもよいし、異なってもよい。

【0090】

前記式〔S-9〕において、 $R_{20}$  及び  $R_{21}$  は、脂肪族基又はアリール基を表す。 $j$  は、1又は2を表す。

【0091】

前記式〔S-1〕～〔S-9〕において、 $R_1 \sim R_6$ 、 $R_8$ 、 $R_{11} \sim R_{21}$  が脂肪族基又は脂肪族基を含む基であるとき、該脂肪族基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよく、また不飽和結合を含んでもよく、置換基を有してもよい。該置換基の例としては、ハロゲン原子、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシル基、アシルオキシ基、エポキシ基等が挙げられる。

【0092】

前記式〔S-1〕～〔S-9〕において、 $R_1 \sim R_6$ 、 $R_8$ 、 $R_{11} \sim R_{21}$  が環状脂肪族基、即ちシクロアルキル基であるか、又はシクロアルキル基を含む基であるとき、該シクロアルキル基は、3～8員の環内に不飽和結合を含んでもよく、また置換基や架橋基を有してもよい。該置換基の例としては、ハロゲン原子、脂肪族基、ヒドロキシル基、アシル基、アリール基、アルコキシ基、エポキシ基、アルキル基等が挙げられ、該架橋基の例としては、メチレン基、エチレン基、イソプロピリデン基等が挙げられる。

【0093】

前記式〔S-1〕～〔S-9〕において、 $R_1 \sim R_6$ 、 $R_8$ 、 $R_{11} \sim R_{21}$  がアリ

ール基又はアリール基を含む基であるとき、該アリール基は、ハロゲン原子、脂肪族基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基等の置換基で置換されていてもよい。

## 【0094】

前記式〔S-3〕、前記式〔S-4〕及び前記式〔S-5〕において、 $R_7$ 、 $R_9$ 又は $R_{10}$ が炭化水素基であるとき、該炭化水素基は、環状構造（例えばベンゼン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環）や不飽和結合を含んでいてもよく、また置換基を有していてもよい。該置換基の例としては、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アシルオキシ基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、エポキシ基、等が挙げられる。

## 【0095】

次に、本発明において特に好ましい疎水性高沸点有機溶媒について説明する。

## 【0096】

前記式〔S-1〕において、 $R_1$ 、 $R_2$ 及び $R_3$ は、炭素原子数（以下C数と略す）1～24（好ましくは4～18）の脂肪族基（例えばn-ブチル、2-エチルヘキシル、3, 3, 5-トリメチルヘキシル、n-ドデシル、n-オクタデシル、ベンジル、オレイル、2-クロロエチル、2, 3-ジクロロプロピル、2-ブトキシエチル、2-フェノキシエチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、4-t-ブチルシクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル）又はC数6～24（好ましくは6～18）のアリール基（例えばフェニル、クレジル、p-ノニルフェニル、キシリル、クメニル、p-メトキシフェニル、p-メトキシカルボニルフェニル）である。

a、b及びcは、各々独立に、0又は1であり、好ましくは総て1である。

## 【0097】

前記式〔S-2〕において、 $R_4$ 及び $R_5$ は、C数1～24（好ましくは4～18）の脂肪族基（例えば前記 $R_1$ について挙げたアルキル基と同じ基、エトキシカルボニルメチル、1, 1-ジエチルプロピル、2-エチル-1-メチルヘキシル、シクロヘキシルメチル、1-エチル-1, 5-ジメチルヘキシル、3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシル、1-メチルシクロヘキシル）又はC数6～24

(好ましくは6～18)のアリール基(例えば前記 $R_1$ について挙げたアリール基、4-*t*-ブチルフェニル、4-*t*-オクチルフェニル、1, 3, 5-トリメチルフェニル、2, 4, -ジ-*t*-ブチルフェニル、2, 4, -ジ-*t*-ペンチルフェニル)である。

$R_6$ は、ハロゲン原子(好ましくはC1)、C数1～18のアルキル基(例えばメチル、イソプロピル、*t*-ブチル、*n*-ドデシル)、C数1～18のアルコキシ基(例えばメトキシ、*n*-ブトキシ、*n*-オクチルオキシ、メトキシエトキシ、ベンジルオキシ)、C数6～18のアリールオキシ基(例えばフェノキシ、*p*-トリルオキシ、4-メトキシフェノキシ、4-*t*-ブチルフェノキシ)又はC数2～19のアルコキシカルボニル基(例えばメトキシカルボニル、*n*-ブトキシカルボニル、2-エチルヘキシルオキシカルボニル)又はC数6～25のアリールオキシカルボニル基である。

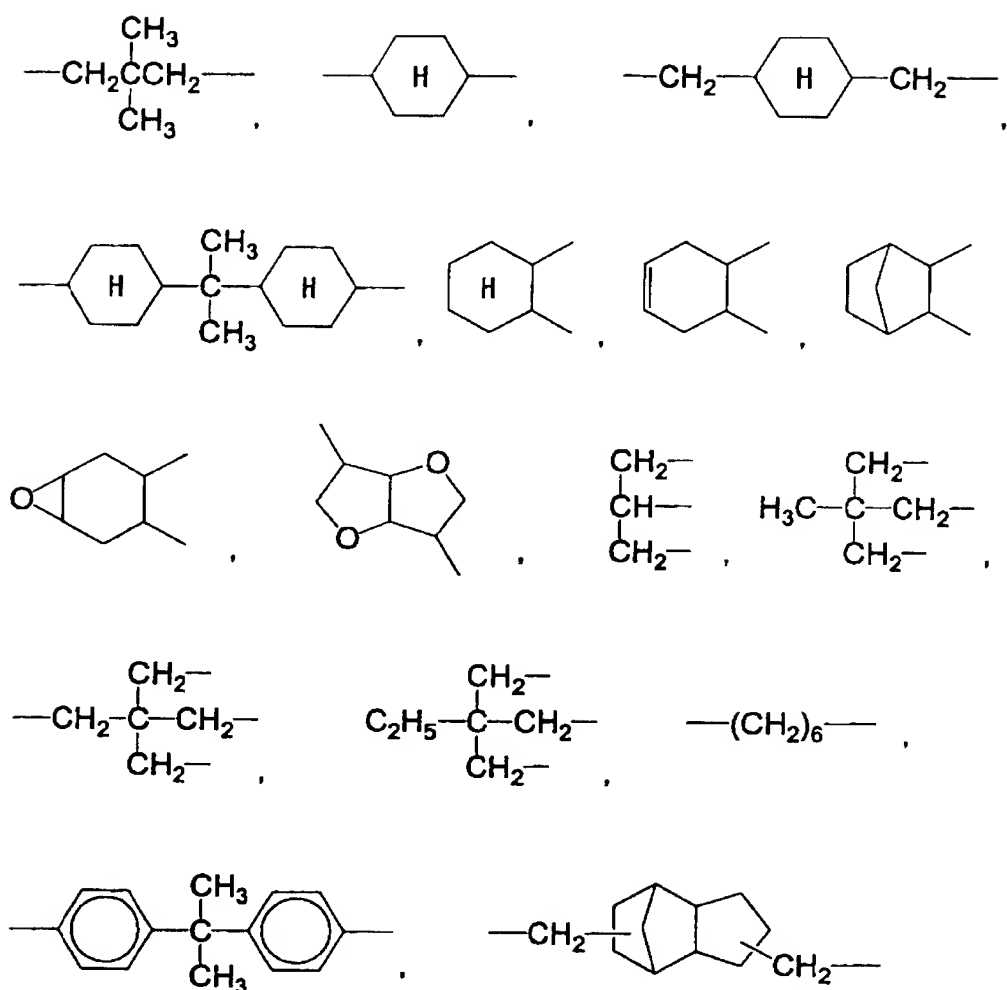
$d$ は、0又は1である。

#### 【0098】

前記式〔S-3〕において、 $A_r$ は、C数6～24(好ましくは6～18)のアリール基(例えばフェニル、4-クロロフェニル、4-メトキシフェニル、1-ナフチル、4-*n*-ブトキシフェニル、1, 3, 5-トリメチルフェニル)であり、 $e$ は1～4(好ましくは1～3)の整数であり、 $R_7$ は、 $e$ 個のC数2～24(好ましくは2～18)の炭化水素基〔例えば前記 $R_4$ について挙げたアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、 $-(CH_2)_2-$ 、

#### 【0099】

【化 18】

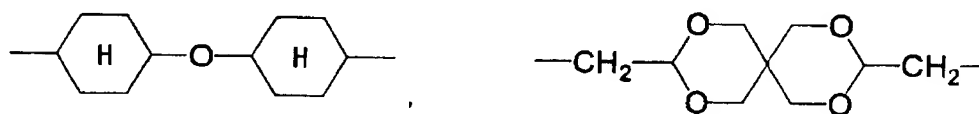


【0100】

又は、e 価の炭素原子数 4～24（好ましくは 4～18）のエーテル結合で互いに結合した炭化水素基〔例えば、 $\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{---}$ 、 $\text{---CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{---}$ 、 $\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{---}$ 、更に以下の基が挙げられる。

【0101】

【化 19】



【0102】



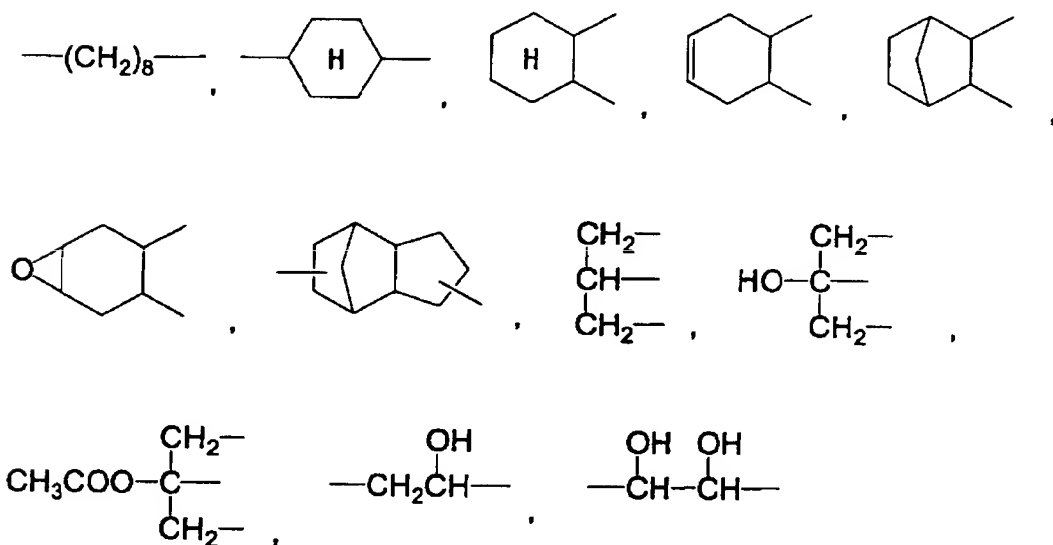
前記式〔S-4〕において、 $R_8$ は、C数3～24（好ましくは3～17）の脂肪族基（例えばn-プロピル、1-ヒドロキシエチル、1-エチルペンチル、n-ウンデシル、ペンタデシル、8,9-エポキシヘプタデシル、シクロプロピル、シクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル）であり、 $f$ は、1～4（好ましくは1～3）の整数であり、 $R^9$ は、 $f$ 個のC数2～24（好ましくは2～18）の炭化水素基又は $c$ 個の炭素原子数4～24（好ましくは4～18）のエーテル結合で互いに連結した炭化水素基（例えば前記 $R_7$ について挙げた基）である。

## 【0103】

前記式〔S-5〕において、 $g$ は、2～4（好ましくは2又は3）であり、 $R_{10}$ は、 $g$ 個の炭化水素基〔例えば、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-(\text{CH}_2)_7-$ 、更に以下の基が挙げられる。

## 【0104】

## 【化20】



## 【0105】

$R_{11}$ は、C数1～24（好ましくは4～18）の脂肪族基又はC数6～24（好ましくは6～18）のアリール基（例えば、前記 $R_4$ について挙げた脂肪族基、アリール基）である。

## 【0106】

前記式〔S-6〕において、 $R_{12}$ は、C数1～20の脂肪族基〔例えばn-プロピル、1-エチルペンチル、n-ウンデシル、n-ペンタデシル、2,4-ジ-*t*-ペンチルフェノキシメチル、4-*t*-オクチルフェノキシメチル、3-(2,4-ジ-*t*-ブチルフェノキシ)プロピル、1-(2,4-ジ-*t*-ブチルフェキシ)プロピル、シクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル)又はC数6～24(好ましくは6～18)のアリール基(例えば前記Arについて挙げたアリール基)である。

$R_{13}$ 及び $R_{14}$ は、C数3～24(好ましくは3～18)の脂肪族基(例えばイソプロピル、n-ブチル、n-ヘキシル、2-エチルヘキシル、n-ドデシル、シクロペンチル、シクロプロピル)又はC数6～18(好ましくは6～15)のアリール基(例えばフェニル、1-ナフチル、p-トリル)である。

$R_{13}$ と $R_{14}$ とが互いに結合し、Nとともにピロリジン環、ピペリジン環、モルホリン環を形成してもよく、 $R_{12}$ と $R_{13}$ とが互いに結合してピロリドン環を形成してもよい。

Xは、-CO-又は $SO_2$ を表し、-CO-が好ましい。

#### 【0107】

前記式〔S-7〕において、 $R_{15}$ は、C数1～24(好ましくは3～18)の脂肪族基(例えばメチル、イソプロピル、*t*-ブチル、*t*-ペンチル、*t*-ヘキシル、*t*-オクチル、2-ブチル、2-ヘキシル、2-オクチル、2-ドデシル、2-ヘキサデシル、*t*-ペンタデシル、シクロペンチル、シクロヘキシル)、C数2～24(好ましくは5～17)のアルコキシカルボニル基(例えばn-ブトキシカルボニル、2-エチルヘキシルオキシカルボニル、n-ドデシルオキシカルボニル)C数1～24(好ましくは3～18)のアルキルスルホニル基(例えばn-ブチルスルホニル、n-ドデシルスルホニル)、C数6～30(好ましくは6～24)のアリールスルホニル基(例えばp-トリルスルホニル、p-ドデシルフェニルスルホニル、p-ヘキサデシルオキシフェニルスルホニル)、C数6～32(好ましくは6～24)のアリール基(例えばフェニル、p-トリル)又はシアノ基である。

#### 【0108】

$R_{16}$ は、ハロゲン原子（好ましくはC1）、C数1～24（好ましくは3～18）のアルキル基（例えば前記 $R_{15}$ について挙げたアルキル基）、C数5～17のシクロアルキル基（例えばシクロペンチル、シクロヘキシル）、C数6～32（好ましくは6～24）のアリール基（例えばフェニル、p-トリル）C数1～24（好ましくは1～18）のアルコキシ基（例えばメトキシ、n-ブトキシ、2-エチルヘキシルオキシ、ベンジルオキシ、n-ドデシルオキシ、n-ヘキサデシルオキシ）又はC数6～32（好ましくは6～24）のアリールオキシ基（例えばフェノキシ、p-tert-ブチルフェノキシ、p-tert-オクチルフェノキシ、m-ペンタデシルフェノキシ、p-ドデシルオキシフェノキシ）であり、hは1～2の整数である。

## 【0109】

前記式〔S-8〕において、 $R_{17}$ 及び $R_{18}$ は、前記 $R_{13}$ 及び $R_{14}$ と同じであり、 $R_{19}$ は前記 $R_{16}$ と同じである。

## 【0110】

前記式〔S-9〕において、 $R_{20}$ 及び $R_{21}$ は、前記 $R_1$ 、 $R_2$ 及び $R_3$ と同じである。jは1又は2を表し、1が好ましい。

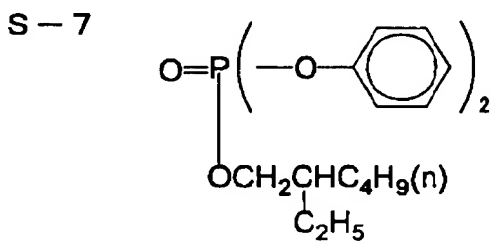
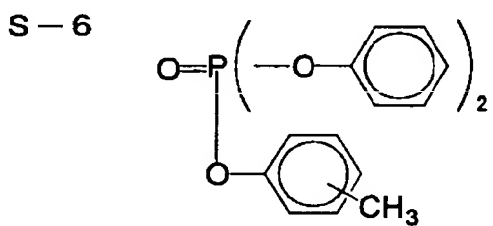
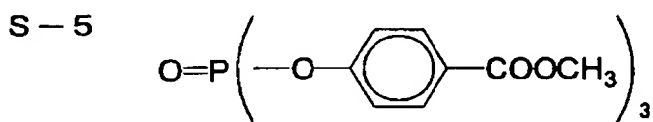
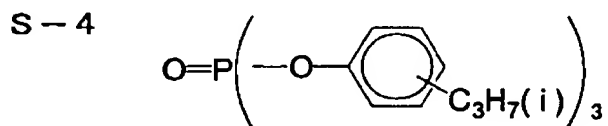
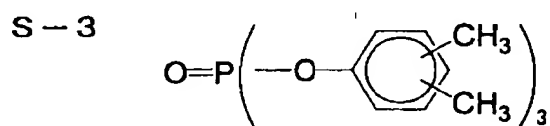
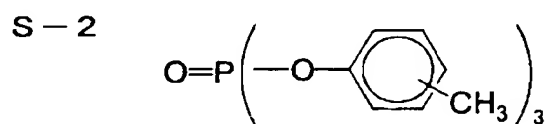
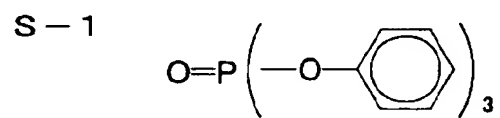
## 【0111】

以下に、前記疎水性高沸点有機溶媒の具体例（前記〔S-1〕で表される化合物としてのS-1～23、前記〔S-2〕で表される化合物としてのS-24～39、前記〔S-3〕で表される化合物としてのS-40～44、前記〔S-4〕で表される化合物としてのS-45～50、前記〔S-5〕で表される化合物としてのS-51～58、前記〔S-6〕で表される化合物としてのS-59～67、前記〔S-7〕で表される化合物としてのS-68～75、前記〔S-8〕で表される化合物としてのS-76～79、及び、前記〔S-9〕で表される化合物としてのS-80～81）を示す。

## 【0112】

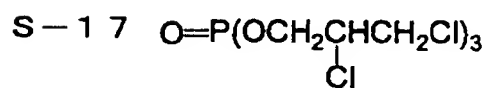
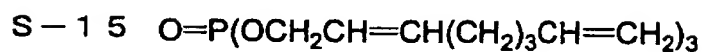
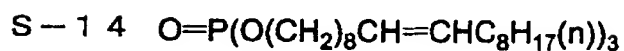
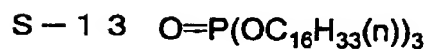
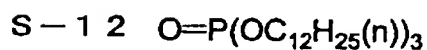
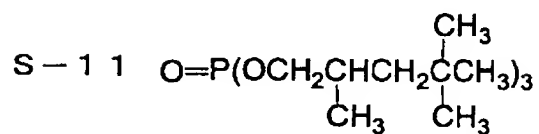
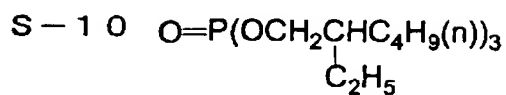
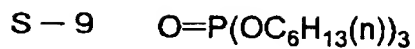
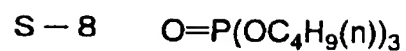
【化 2 1】

式〔S-1〕で表される化合物



【0 1 1 3】

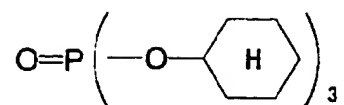
【化 2 2】



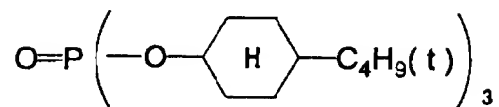
【0 1 1 4】

【化 2 3】

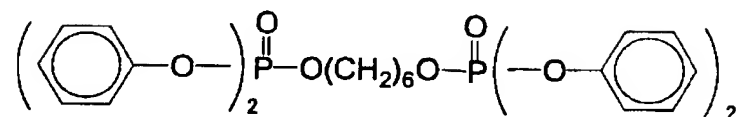
S-18



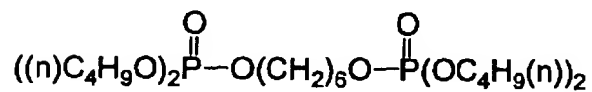
S-19



S-20

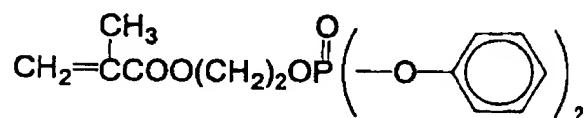


S-21



S-22  $((\text{n})\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{P}=\text{O}$

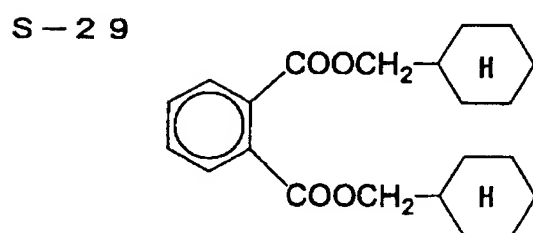
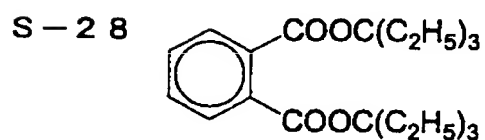
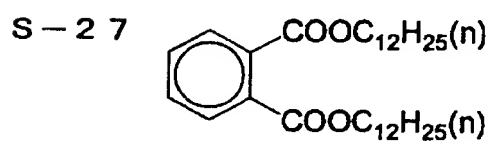
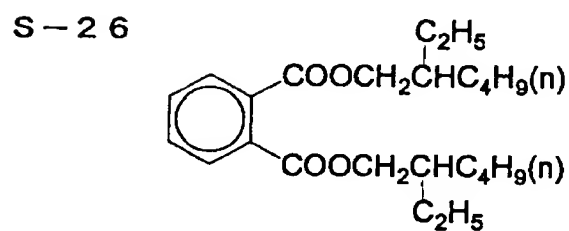
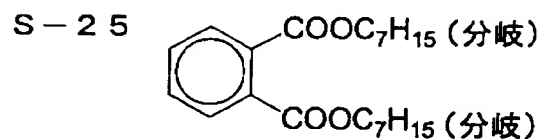
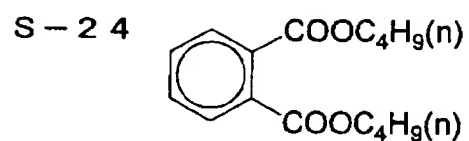
S-23



【0 1 1 5】

【化 2 4】

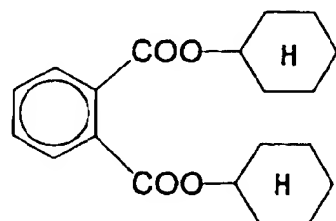
式〔S-2〕で表される化合物



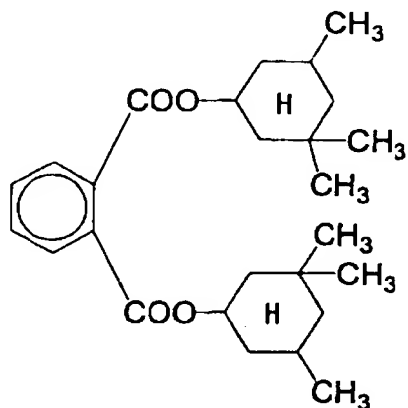
【0 1 1 6】

【化 2 5】

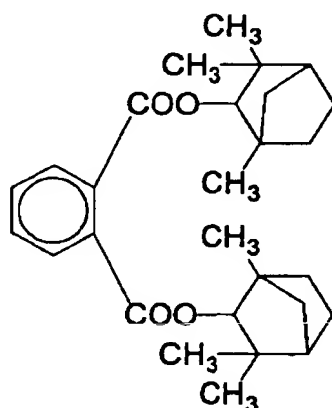
S - 3 0



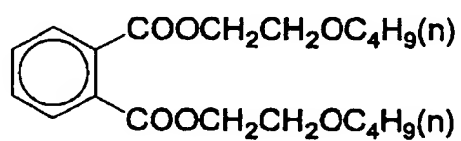
S - 3 1



S - 3 2



S - 3 3

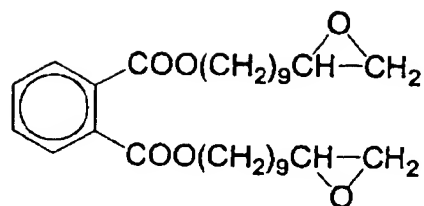


【 0 1 1 7】

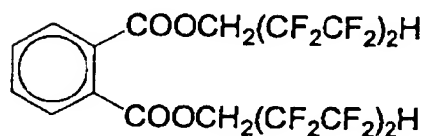


【化 2 6】

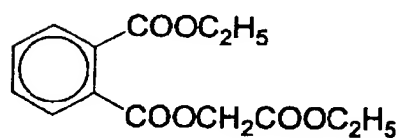
S - 3 4



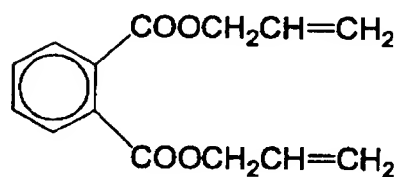
S - 3 5



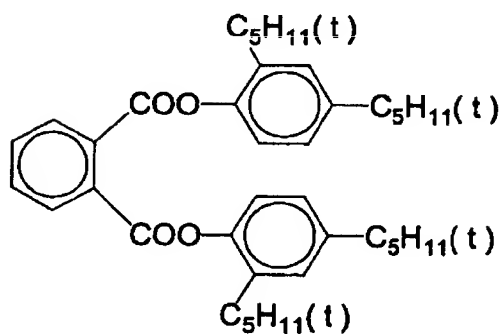
S - 3 6



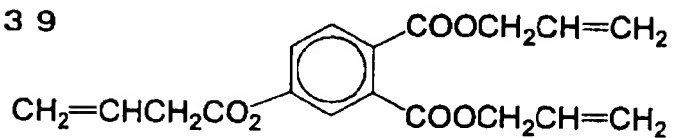
S - 3 7



S - 3 8



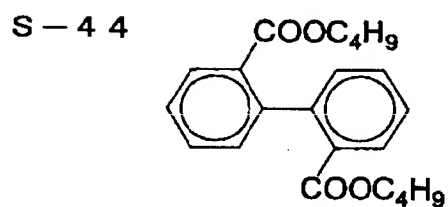
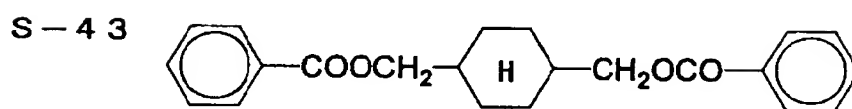
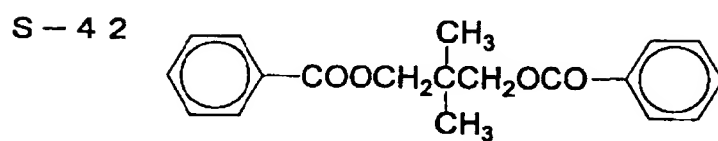
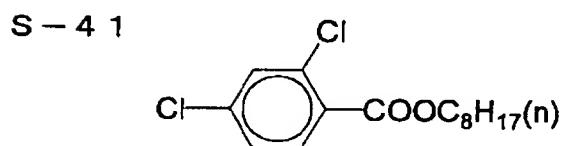
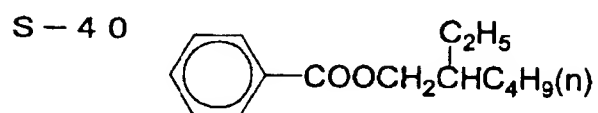
S - 3 9



【 0 1 1 8 】

【化 2 7】

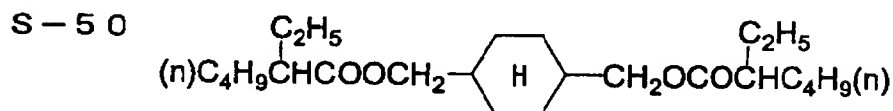
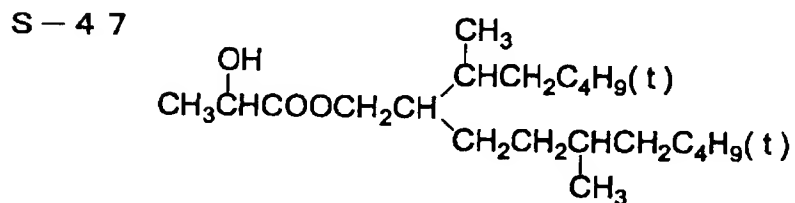
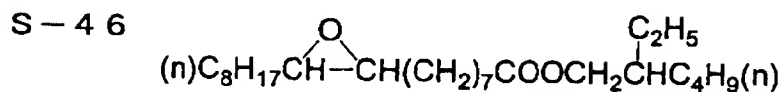
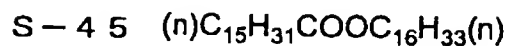
式〔S-3〕で表される化合物



【0 1 1 9】

【化 2 8】

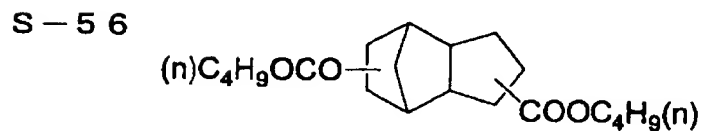
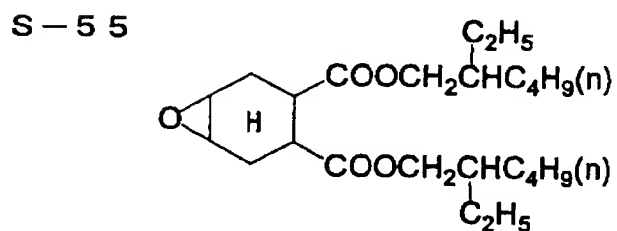
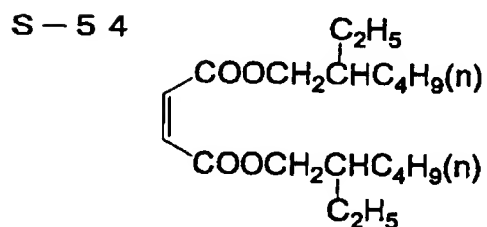
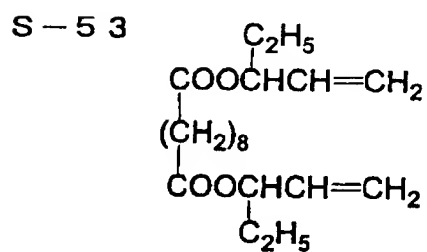
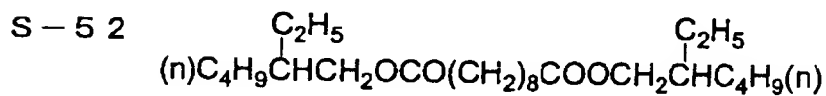
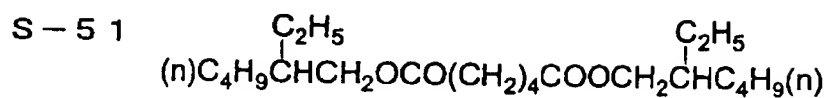
式〔S-4〕で表される化合物



【0 1 2 0】

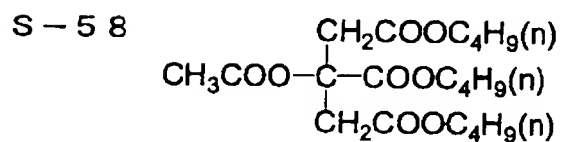
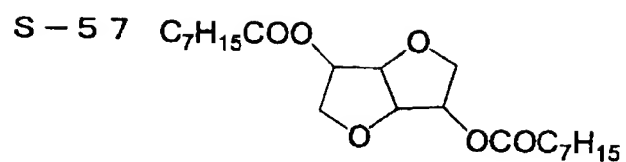
【化 2 9】

式〔S-5〕で表される化合物

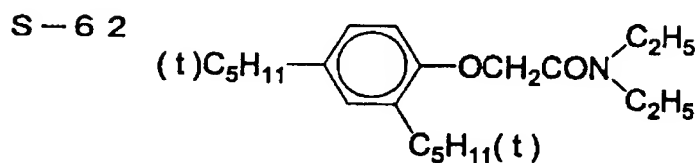
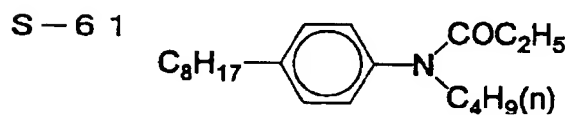
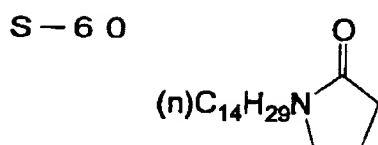
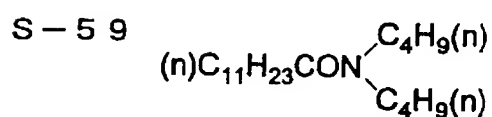


【0 1 2 1】

【化 3 0】



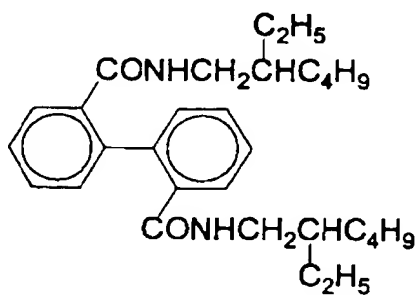
式〔S-6〕で表される化合物



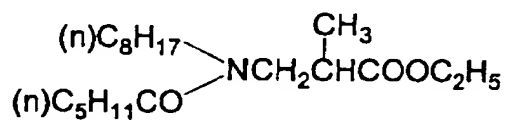
【0 1 2 2】

【化 3 1】

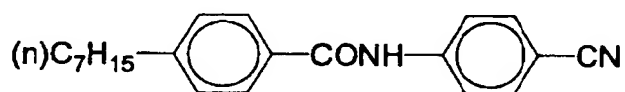
S - 6 3



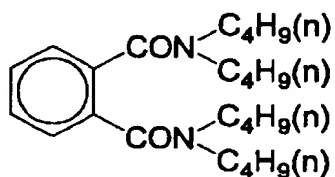
S - 6 4



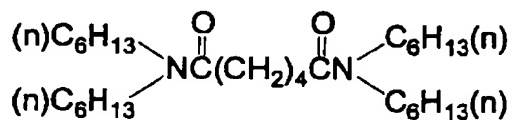
S - 6 5



S - 6 6



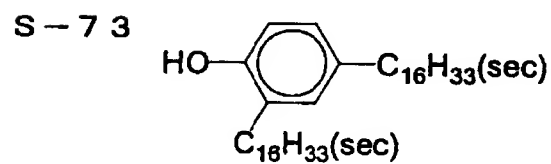
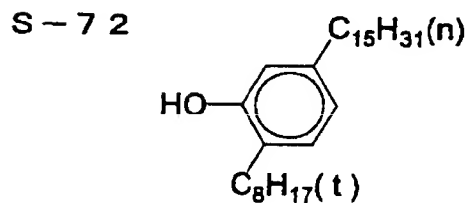
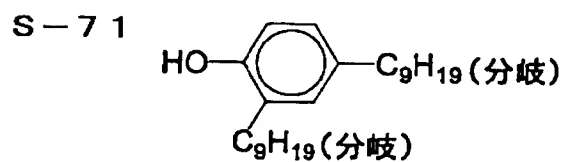
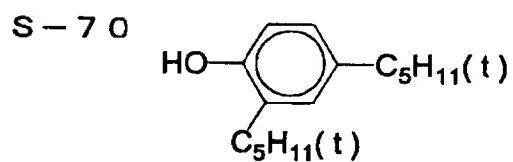
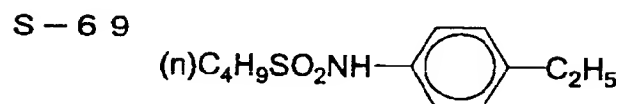
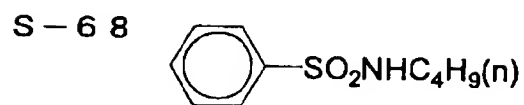
S - 6 7



【 0 1 2 3 】

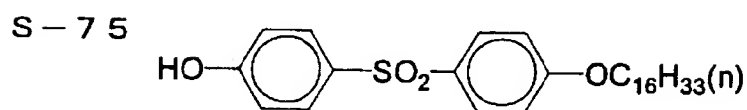
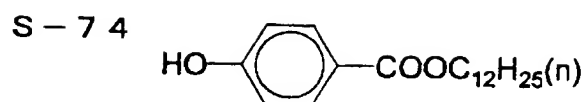
【化 3 2】

式〔S-7〕で表される化合物

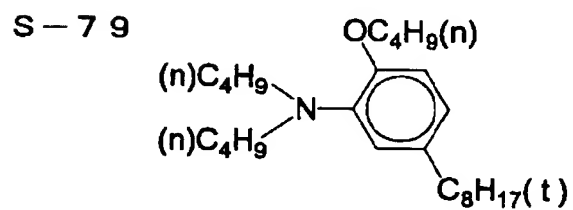
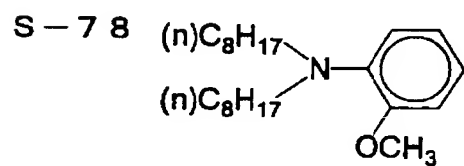
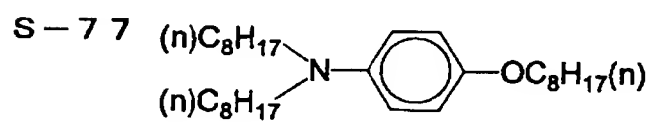
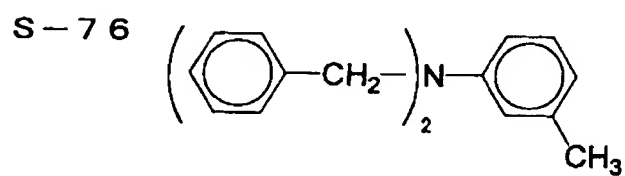


【0 1 2 4】

【化 3 3】



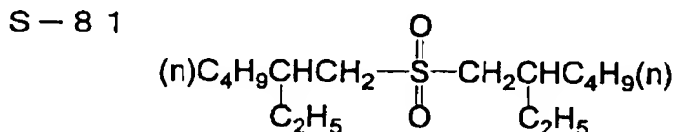
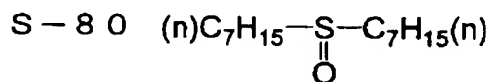
式〔S-8〕で表される化合物



【0 1 2 5】



式〔S-9〕で表される化合物



本発明において、疎水性高沸点有機溶媒は、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよく、例えば、トリクレジルホスフェートとジブチルフタレートとの併用、トリオクチルホスフェートとジ（２－エチルヘキシル）セバケートとの併用などが挙げられる。

前記疎水性高沸点有機溶媒の前記以外の化合物の例としては、及び／又は、これら疎水性高沸点有機溶媒の合成方法としては、例えば、米国特許第2,322,027号、同第2,533,514号、同第2,772,163号、同第2,835,579号、同第3,594,171号、同第3,676,137号、同第3,689,271号、同第3,700,454号、同第3,748,141号、同第3,764,336号、同第3,765,897号、同第3,912,515号、同第3,936,303号、同第4,004,928号、同第4,080,209号、同第4,127,413号、同第4,193,802号、同第4,207,393号、同第4,220,711号、同第4,239,851号、同第4,278,757号、同第4,353,979号、同第4,363,873号、同第4,430,421号、同第4,430,422号、同第4,464,464号、同第4,483,918号、同第4,540,657号、同第4,684,606号、同第4,728,599号、同第4,745,049号、同第4,935,321号、同第5,013,639号、欧州特許第276,319A号、同第286,253A号、同第289,820A号、同第309,158A号、同第309,159A号、同第309,160A号、同第509,311A号、同第510,576A号、東独特許第147,009号、同第157,147号、同第159,573号、同第225,240A号、英国特許第2,091,124A号、特開昭48-47335号、同50-26530号、同51-25133号、同51-26036号、同51-27921号、同51-27922号、同51-149028号、同52-46816号、同53-1520

号、同53-1521号、同53-15127号、同53-146622号、同54-91325号、同54-106228号、同54-118246号、同55-59464号、同56-64333号、同56-81836号、同59-204041号、同61-84641号、同62-118345号、同62-247364号、同63-167357号、同63-214744号、同63-301941号、同64-9452号、同64-9454号、同64-68745号、特開平1-101543号、同1-102454号、同2-792号、同2-4239号、同2-43541号、同4-29237号、同4-30165号、同4-232946号、同4-346338号等に記載されている。

#### 【0128】

##### ー着色微粒子分散物の製造ー

本発明の着色微粒子分散物は、油溶性染料と前記疎水性高沸点有機溶媒を少なくとも含む着色微粒子を、水性媒体に分散してなる。具体的には、前記油溶性染料及び前記疎水性高沸点有機溶媒を共乳化分散させる方法（共乳化分散法）が挙げられる。前記共乳化分散法としては、前記油溶性染料及び前記疎水性高沸点有機溶媒を含有する有機溶媒相に水を添加すること、並びに、水中に該有機溶媒相を添加すること、のいずれかにより、該有機溶媒相を乳化させ微粒子化させる方法が好適に挙げられる。

#### 【0129】

前記共乳化分散法において用いられる乳化分散装置としては、簡単なスターラーやインペラー攪拌方式、インライン攪拌方式、コロイドミル等のミル方式、超音波方式など公知の装置を用いることができるが、本発明においては、高圧乳化分散装置が好ましく、その中でも、高圧ホモジナイザーが特に好ましい。

#### 【0130】

前記高圧ホモジナイザーは、US-4533254号、特開平6-47264号等に詳細な機構が記載されているが、市販の装置としては、ゴーリンホモジナイザー（A. P. V GAULIN INC.）、マイクロフルイダイザー（MICROFLUIDEX INC.）、アルティマイザー（株式会社スギノマシン）等が挙げられる。

#### 【0131】

また、近年になってUS-5720551号に記載されているような、超高圧ジェット流内で微粒子化する機構を備えた高圧ホモジナイザーは本発明の乳化分

散に特に有効である。

この超高压ジェット流を用いた乳化分散装置の例として、DeBEE 2000 (BEE INTERNATIONAL LTD.) が挙げられる。

【0132】

前記高压乳化分散装置を用いて乳化分散する際の圧力としては、50MPa以上(500bar以上)が好ましく、60MPa以上(600bar以上)がより好ましく、180MPa以上(1800bar以上)がさらに好ましい。

本発明においては、前記乳化分散の際、例えば、攪拌乳化機で乳化した後、高压ホモジナイザーを通す等の方法で2種以上の乳化装置を併用するのが特に好ましい。また、一度これらの乳化装置で乳化分散した後、湿潤剤や界面活性剤等の添加剤を添加した後、カートリッジにインクジェット用インクを充填する間に再度高压ホモジナイザーを通過させるのも好ましい。

【0133】

前記乳化分散の際、前記疎水性高沸点有機溶媒に加えて低沸点有機溶媒を含む場合、前記乳化物の安定性及び安全衛生上の観点から、低沸点溶媒を実質的に除去するのが好ましい。

低沸点有機溶媒を実質的に除去する方法としては、該低沸点有機溶媒の種類に応じて各種の公知の方法、例えば、蒸発法、真空蒸発法、限外濾過法等を採用することができる。低沸点有機溶媒の除去工程は、乳化直後、できるだけ速やかに行うのが好ましい。

【0134】

前記乳化分散の際、種々の界面活性剤を用いることができる。例えば、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等のアニオン系界面活性剤や、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレ

ンオキシプロピレンブロックコポリマー等のノニオン系界面活性剤、また、アセチレン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤である SURFYNOLS (Air Products & Chemicals 社)、また、N, N-ジメチル-N-アルキルアミノオキシドのようなアミノオキシド型の両性界面活性剤、さらに特開昭 5 9 - 1 5 7, 6 3 6 号の第 ( 3 7 ) ~ ( 3 8 ) 頁、リサーチ・ディスクロージャー No. 3 0 8 1 1 9 ( 1 9 8 9 年 ) に記載のもの等が好適に挙げられる。

#### 【 0 1 3 5 】

共乳化分散により、油溶性染料及び疎水性高沸点有機溶媒を含有する着色微粒子を水性媒体に分散させて水性インクとする場合、特に重要なのは、その粒子サイズのコントロールである。

インクジェットにより画像を形成した際の、色純度や濃度を高めるには、前記着色微粒子分散物における着色微粒子の平均粒子径を小さくするのが好ましい。具体的には、着色微粒子の体積平均粒子径は 1 0 0 n m 以下であるのが好ましく、1 n m 以上 8 0 n m 以下であるのがより好ましい。

また、前記着色微粒子に粗大粒子があると、印刷性能を低下させることがある。例えば、粗大粒子がヘッドのノズルを詰まらせる場合、また詰まらないまでも汚れを形成することによってインクの不吐出や吐出のヨレを生じる場合がある等、印刷性能に悪影響を与える場合がある。

従って、粗大粒子の存在割合は低い方が好ましく、インクを調製した場合に、インク 1  $\mu$  リットル中に 5  $\mu$  m 以上の粒子が 1 0 個以下、1  $\mu$  m 以上の粒子を 1 0 0 0 個以下とするのが好ましい。

これらの粗大粒子を除去する方法としては、公知の遠心分離法、精密濾過法等が利用できる。これらの分離手段は乳化分散直後に行ってもよいし、乳化分散物に湿潤剤や界面活性剤等の各種添加剤を加えた後、インクカートリッジに充填する直前に行ってもよい。着色微粒子の平均粒子径を小さくし、かつ粗大粒子を少なくするのには、機械的な乳化装置を用いるのが有効である。

#### 【 0 1 3 6 】

本発明の着色微粒子分散物において、前記疎水性高沸点有機溶媒の含有量は特

に制限はないが、記録紙へのインクの良い染込み性の観点から、着色微粒子における疎水性高沸点有機溶媒の含有量が25質量%以上であることが好ましい。

また、油溶性染料の良い溶解性を保持するという観点から、油溶性染料に対して、疎水性高沸点有機溶媒は30質量%以上使用するのが好ましい。

一方、前記疎水性高沸点有機溶媒の使用量が多すぎると、油相の割合が多すぎるにより、安定で微細な分散が困難になる傾向がある。この観点から、前記疎水性高沸点有機溶媒の使用量は、油溶性染料に対して50～1500質量%が好ましく、100～1000質量%がより好ましい。

#### 【0137】

##### ー水不溶性ポリマーの共乳化分散ー

本発明の着色微粒子分散物においては、共乳化分散時に前記油溶性染料及び前記疎水性高沸点有機溶媒以外に、ポリマーを添加することにより、油溶性染料、疎水性高沸点有機溶媒及びポリマーを含有する着色微粒子分散物としてもよい。

前記ポリマーとしては、非イオン性ポリマーであっても、イオン性基を有するポリマーであってもよい。

前記イオン性基としては、三級アミノ基などのカチオン性の基、及びカルボン酸、スルホン酸などのアニオン性の基が含まれる。前記イオン性基含有ポリマーとしては、例えば、ビニルポリマー、縮合系ポリマー（ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレア、ポリカーボネート）などが挙げられる。

これらの非イオン性ポリマー、イオン性基含有ポリマーと、油溶性染料及び疎水性高沸点有機溶媒とを共乳化分散する方法や、前記ポリマーの具体例については、特願2000-203856号、同2000-203857号の各明細書に詳細に記載されている。

但し、ポリマーの共乳化分散は、ポリマーの添加量が多すぎると微粒子分散を達成するための分散時間が長時間化する傾向にある。従って、着色微粒子分散物の安定性において著しい改良効果を得るためには、本発明のように、予め水不溶性ポリマー微粒子を作製し、実質的にポリマーを含まない着色微粒子分散物に添加する方法が工程的に有利である。

#### 【0138】

# ー有機溶剤ー

前記着色微粒子分散物の製造において、前記疎水性高沸点有機溶媒以外に用いられる有機溶剤としては、特に制限はなく、前記油溶性染料の溶解性に基づいて適宜選択することができ、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン等のケトン系溶剤、メタノール、エタノール、2-プロパノール、1-プロパノール、1-ブタノール、tert-ブタノール等のアルコール系溶剤、クロロホルム、塩化メチレン等の塩素系溶剤、ベンゼン、トルエン等の芳香族系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソプロピルなどのエステル系溶剤、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶剤、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル等のグリコールエーテル系溶剤、などが挙げられる。

前記有機溶剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。また、前記油溶性染料や前記ポリマーの溶解性によっては、水との混合溶媒であってもよい。

## 【0139】

前記有機溶剤の使用量としては、本発明における効果を害しない範囲であれば特に制限はないが、前記油溶性染料100質量部に対し、2000質量部以下が好ましく、100～1000質量部がより好ましい。

前記有機溶剤の使用量が、2000質量部を超えると、該有機溶剤を除去するための脱溶媒と濃縮の工程が必須かつ煩雑となり、かつ配合上の余裕がなくなる傾向がある。

## 【0140】

前記有機溶剤は、該有機溶剤の水に対する溶解度が10%以下である場合、あるいは該有機溶剤の蒸気圧が水より大きい場合には、着色微粒子分散物の安定性の点で除去されるのが好ましい。

前記有機溶剤の除去は、常圧ないし減圧条件で10℃～100℃で行うことができ、常圧条件で40～100℃あるいは、減圧条件で10～50℃で行うのが好ましい。

## 【0141】

本発明の着色微粒子分散物において、前記着色微粒子は、1～45質量%含有されるのが好ましく、2～30質量%含有されるのがより好ましい。前記含有量は、希釈、蒸発、限外濾過等により、適宜調整することができる。

#### 【0142】

＜水不溶性のイオン性基含有ポリマー＞

本発明のインクジェット用インクは、前記着色微粒子分散物に、水不溶性のイオン性基含有ポリマーを添加してなる。その際、水不溶性のイオン性基含有ポリマーを乳化分散によって微粒子分散物とし、着色微粒子分散物に添加する態様が好ましい。

#### 【0143】

ここでは、前記水不溶性のイオン性基含有ポリマーについて説明する。

本発明において、水不溶性のイオン性基含有ポリマーとは、イオン性の基を有するポリマーをいう。前記イオン性の基としては、三級アミノ基、四級アンモニウム基等のカチオン性の基、カルボン酸、スルホン酸等のアニオン性の基が含まれる。

前記イオン性基含有ポリマーとしては、例えばビニルポリマー、縮合系ポリマー（ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレア、ポリカーボネート）が挙げられる。前記水不溶性のイオン性基含有ポリマーとしては、水分散性、即ち、自己乳化性を有するポリマーが好ましい。

#### 【0144】

イオン性基含有ビニルポリマーが有するイオン性基としては、カルボキシル基、スルホン酸基、硫酸モノエステル基、 $-OPO(OH)_2$ 、スルフィン酸基、又はこれらの塩（例えば、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩、あるいはアンモニア、ジメチルアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリメチルアミン等のアンモニウム塩等）のようなアニオン性の基が挙げられる。

また、一級、二級、三級アミン、又はこれらの塩（例えば、酢酸、プロピオン酸、メタンスルホン酸等の有機酸の塩や、塩酸、硫酸等の無機酸の塩）、四級アンモニウム塩のような、カチオン性の基が挙げられる。

これらの中でも、アニオン性の基がより好ましく、カルボキシル基がさらに好ましい。

【0145】

前記カルボン酸モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、クロトン酸、イタコン酸モノアルキルエステル（例えば、イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノエチル、イタコン酸モノブチルなど）、マレイン酸モノアルキルエステル（例えば、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノブチルなど）等が挙げられる。

【0146】

前記スルホン酸モノマーとしては、例えば、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、アクリロイルオキシアルカンスルホン酸（例えば、アクリロイルオキシエタンスルホン酸、アクリロイルオキシプロパンスルホン酸など）、メタクリロイルオキシアルカンスルホン酸（例えば、メタクリロイルオキシエタンスルホン酸、メタクリロイルオキシプロパンスルホン酸など）、アクリルアミドアルカンスルホン酸（例えば、2-アクリルアミド-2-メチルエタンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルブタンスルホン酸など）、メタクリルアミドアルカンスルホン酸（例えば、2-メタクリルアミド-2-メチルエタンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸など）等が挙げられる。

【0147】

前記リン酸モノマーとしては、例えば、リン酸モノアクリロイルオキシエチルエステル、リン酸モノメタクリロイルオキシエチルエステル等が挙げられる。

【0148】

これらの中でも、アクリル酸、メタクリル酸、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、アクリルアミドアルカンスルホン酸、メタクリルアミドアルカンスルホン酸が好ましく、アクリル酸、メタクリル酸、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルブタンスルホン酸がより好ましい。



## 【 0 1 4 9 】

前記カチオン性の基を有するモノマーとしては、例えば、ジアルキルアミノエチルメタクリレート、ジアルキルアミノエチルアクリレートなどの3級アミノ基を有するモノマーや、N-2-アクリロイルオキシエチル-N, N, N-トリメチルアンモニウムクロライド、N-ビニルベンジル-N, N, N-トリエチルアンモニウムクロライドなどの4級アンモニウム基を有するモノマーが挙げられる。

## 【 0 1 5 0 】

また、前記イオン性基含有モノマーは、イオン性基を有しないモノマーと共重合させてもよく、前記イオン性基を有しないモノマーとしては、以下のものを挙げることができる。即ち、アクリル酸エステル類、具体的には、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、sec-ブチルアクリレート、tert-ブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、tert-オクチルアクリレート、2-クロロエチルアクリレート、2-ブromoエチルアクリレート、4-クロロブチルアクリレート、2-アセトキシエチルアクリレート、ベンジルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、フェニルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、3-メトキシブチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、2-ブトキシエチルアクリレート、2-(2-メトキシエトキシ)エチルアクリレート、グリシジルアクリレート、1-ブromo-2-メトキシエチルアクリレート、2, 2, 2-テトラフルオロエチルアクリレート、1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロデシルアクリレート、ジフェニル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、ジフェニル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート、ジブチル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート等が挙げられる。

## 【 0 1 5 1 】

メタクリル酸エステル類、具体的には、メチルメタクリレート、エチルメタク

リレート、*n*-プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、*sec*-ブチルメタクリレート、*tert*-ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、フェニルメタクリレート、クレジルメタクリレート、ナフチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、トリエチレングリコールモノメタクリレート、ジプロピレングリコールモノメタクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、3-メトキシブチルメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、2-ブトキシエチルメタクリレート、2-(2-メトキシエトキシ)エチルメタクリレート、2-(2-エトキシエトキシ)エチルメタクリレート、2-アセトキシエチルメタクリレート、2-アセトアセトキシエチルメタクリレート、アリルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、2, 2, 2-テトラフルオロエチルメタクリレート、1 H, 1 H, 2 H, 2 H-パーフルオロデシルメタクリレート、ジオクチル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート等が挙げられる。

## 【 0 1 5 2 】

ビニルエステル類、具体的には、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルブチレート、ビニルカプロエート、ビニルクロロアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルフェニルアセテート、安息香酸ビニル、サリチル酸ビニル等が挙げられる。

## 【 0 1 5 3 】

アクリルアミド類、具体的には、アクリルアミド、メチルアクリルアミド、エチルアクリルアミド、イソプロピルアクリルアミド、*n*-ブチルアクリルアミド、*tert*-ブチルアクリルアミド、*tert*-オクチルアクリルアミド、シクロヘキシルアクリルアミド、ベンジルアクリルアミド、ヒドロキシメチルアクリルアミド、メトキシメチルアクリルアミド、ブトキシメチルアクリルアミド、メトキシエチルアクリルアミド、フェニルアクリルアミド、ジメチルアクリルアミド、ジエチルアクリルアミド、 $\beta$ -シアノエチルアクリルアミド、N-(2-ア

セトアセトキシエチル) アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド等が挙げられる。

【0 1 5 4】

メタクリルアミド類、具体的には、メタクリルアミド、メチルメタクリルアミド、エチルメタクリルアミド、プロピルメタクリルアミド、*n*-ブチルメタクリルアミド、*tert*-ブチルメタクリルアミド、シクロヘキシルメタクリルアミド、ベンジルメタクリルアミド、ヒドロキシメチルメタクリルアミド、メトキシエチルメタクリルアミド、フェニルメタクリルアミド、 $\beta$ -シアノエチルメタクリルアミド、*N*-(2-アセトアセトキシエチル)メタクリルアミド等が挙げられる。

【0 1 5 5】

オレフィン類、具体的には、ジシクロペンタジエン、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、イソプレン、クロロプレン、ブタジエン、2, 3-ジメチルブタジエン等、スチレン類、例えば、スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、クロルメチルスチレン、メトキシスチレン、アセトキシスチレン、クロルスチレン、ジクロルスチレン、ブロムスチレン、ビニル安息香酸メチルエステル等が挙げられる。

【0 1 5 6】

ビニルエーテル類、具体的には、メチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル等が挙げられる。

【0 1 5 7】

その他のモノマーとして、クロトン酸ブチル、クロトン酸ヘキシル、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジブチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジブチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジブチル、メチルビニルケトン、フェニルビニルケトン、メトキシエチルビニルケトン、*N*-ビニルオキサゾリドン、*N*-ビニルピロリドン、ビニリデンクロライド、メチレンマロンニトリル、ビニリデン等が挙げられる。

【0 1 5 8】

また、前記イオン性基含有ポリマーを、以下に挙げるような非イオン性分散性基を含有するモノマーと共重合させることも好ましく、前記非イオン性分散性基を含有するモノマーの例としては、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルとカルボン酸モノマーとのエステル、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルとスルホン酸モノマーとのエステル、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルとリン酸モノマーとのエステル、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルとイソシアネート基含有モノマーから形成されるビニル基含有ウレタン、ポリビニルアルコール構造を含有するマクロモノマー等が挙げられる。

前記ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルのエチレンオキシ部の繰返し数としては、8～50が好ましく、10～30がより好ましい。

前記ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルのアルキル基の炭素原子数としては、1～20が好ましく、1～12がより好ましい。

#### 【0159】

次に、前記イオン性基含有縮合系ポリマーについて説明する。

前記イオン性基含有ポリマーに適用可能なポリウレタンとしては、例えば、以下に挙げるジオール化合物と、ジイソシアネート化合物とを種々組み合わせて、重付加反応により合成されたポリウレタンが挙げられる。

前記ジオール化合物の具体例としては、非解離性のジオールとして、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、1,4-ペンタンジオール、2,4-ペンタンジオール、3,3-ジメチル-1,2-ブタンジオール、2-エチル-2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,6-ヘキサジオール、2,5-ヘキサジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、2,4-ジメチル-2,4-ペンタンジオール、2-メチル-2-プロピル-1,3-プロパンジオール、2,5-ジメチル-2,5-ヘキサジオール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、1,2-オクタンジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピ

レングリコール、ポリエチレングリコール（平均分子量＝200，300，400，600，1000，1500，4000）、ポリプロピレングリコール（平均分子量＝200，400，1000）、ポリエステルポリオール、4，4'-ジヒドロキシジフェニル-2，2-プロパン、4，4'-ジヒドロキシフェニルスルホン等を挙げることができる。

## 【0160】

前記ジイソシアネート化合物の具体例としては、エチレンジイソシアネート、イソホロレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、1，4-シクロヘキサレンジイソシアネート、2，4-トルエンジイソシアネート、1，3-キシリレンジイソシアネート、1，5-ナフタレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、3，3'-ジメチル-4，4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3，3'-ジメチルビフェニレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、メチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)等を挙げることができる。

## 【0161】

イオン性基含有ポリウレタンは、例えば、ポリウレタンの合成時に、イオン性基を含有するジオールを使用することによって得られる。その場合は、イオン性基は、ポリマー主鎖からの置換基としてポリウレタンに導入される。イオン性基、特にアニオン性の基を有するジオールとしては、2，2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸、2，2-ビス(ヒドロキシメチル)ブタン酸、2，5，6-トリメトキシ-3，4-ジヒドロキシヘキサン酸、2，3-ジヒドロキシ-4，5-ジメトキシペンタン酸、3，5-ジ(2-ヒドロキシ)エチルオキシカルボニルベンゼンスルホン酸及びこれらの塩を挙げることができるが、これらに何ら限定されるものではない。

## 【0162】

イオン性基含有ポリウレタンが含有するイオン性基としては、カルボキシル基、スルホン酸基、硫酸モノエステル基、 $-OPO(OH)_2$ 、スルフィン酸基、又はこれらの塩（例えば、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩、あるいはアンモニア、ジメチルアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエ

タノールアミン、トリメチルアミン等のアンモニウム塩)のようなアニオン性の基、あるいは一級、二級、三級アミン、四級アンモニウム塩のような、カチオン性の基が挙げられ、中でもアニオン性の基がより好ましく、カルボキシル基がさらに好ましい。

## 【0163】

前記イオン性基含有ポリマーに適用可能なポリエステルとしては、例えば、以下に挙げるジオール化合物と、ジカルボン酸化合物とを種々組み合わせて、縮合反応によって合成されたポリエステルが挙げられる。

前記ジカルボン酸化合物の具体例としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、ジメチルマロン酸、アジピン酸、ピメリン酸、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルコハク酸、アセトンジカルボン酸、セバシン酸、1, 9-ノナンジカルボン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、2-ブチルテレフタル酸、テトラクロロテレフタル酸、アセチレンジカルボン酸、ポリ(エチレンテレフタレート)ジカルボン酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、 $\omega$ -ポリ(エチレンオキシド)ジカルボン酸、p-キシリレンジカルボン酸等を挙げることができる。

これらの化合物は、ジオール化合物と重縮合反応を行う際に、ジカルボン酸のアルキルエステル(例えば、ジメチルエステル等)や、ジカルボン酸の酸塩化物の形で用いてもよいし、無水マレイン酸や無水コハク酸、無水フタル酸のように酸無水物の形で用いてもよい。

## 【0164】

イオン性基含有ポリエステルは、カルボン酸以外に、スルホン酸基、硫酸モノエステル基、 $-OPO(OH)_2$ 、スルフィン酸基、又はこれらの塩(例えば、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩、あるいはアンモニア、ジメチルアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリメチルアミン等のアンモニウム塩)のようなアニオン性の基、三級アミン又はこれらの塩(例えば、酢酸、プロピオン酸、メタンスルホン酸等の有機酸の塩や塩酸、硫酸等の無機酸の塩)、四級アンモニウム塩のごとき、カチオン性の基などのイ

オン性基を有するジカルボン酸化合物を用いて合成することにより得られる。

イオン性基含有ポリエステルが有するカルボン酸以外のイオン性基としては、アニオン性の基がより好ましく、スルホン酸基がさらに好ましい。

【0165】

前記スルホン酸基を有するジカルボン酸、ジオール原料の具体例としては、スルホフタル酸類（3-スルホフタル酸、4-スルホフタル酸、4-スルホイソフタル酸、5-スルホイソフタル酸、2-スルホテレフタル酸）、スルホコハク酸、スルホナフタレンジカルボン酸類（4-スルホー1，8-ナフタレンジカルボン酸、7-スルホー1，5-ナフタレンジカルボン酸等）、3，5-ジ（2-ヒドロキシ）エチルオキシカルボニルベンゼンスルホン酸及びこれらの塩を好適に挙げることができる。

【0166】

前記ジオール化合物としては、前記ポリウレタンにおいて記載したジオール類と同じ群から選ばれる化合物を用いることができる。

前記ポリエステルの代表的な合成法は、前記ジオール化合物と前記ジカルボン酸もしくはその誘導体との縮合反応であるが、ヒドロキシカルボン酸（例えば、12-ヒドロキシステアリン酸等）のようなヒドロキシカルボン酸を縮合して得ることもできるし、環状エーテルとラクトン類の開環重合法（講座重合反応論6 開環重合（I）三枝武夫著（化学同人、1971年）に詳しい）等の方法で得られるポリエステルも、本発明に好適に用いることができる。

【0167】

前記イオン性基含有ポリマーに適用可能なポリアミドとしては、例えば、以下に挙げるジアミン化合物とジカルボン酸化合物とを種々組み合わせて、重縮合により合成されたポリアミド、アミノカルボン酸化合物の重縮合によって合成されたポリアミド、及びラクタム類の開環重合等によって合成されたポリアミドが挙げられる。

【0168】

前記ジアミン化合物としては、エチレンジアミン、1，3-プロパンジアミン、1，2-プロパンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミ

ン、*o*-フェニレンジアミン、*m*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、ピペラジン、2, 5-ジメチルピペラジン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、キシリレンジアミン等を挙げることができる、アミノカルボン酸としてはグリシン、アラニン、フェニルアラニン、 $\omega$ -アミノヘキサン酸、 $\omega$ -アミノデカン酸、 $\omega$ -アミノウンデカン酸、アントラニル酸が挙げられる。

また、開環重合に用い得る単量体としては $\epsilon$ -カプロラクタム、アゼチジノン、ピロリドン等を挙げることができる。

前記ジカルボン酸化合物としては、前記ポリエステルにおいて説明したジカルボン酸類と同様の化合物を用いることができる。

#### 【0169】

前記イオン性基含有ポリマーに適用可能なポリウレアとしては、例えば、以下に挙げるジアミン化合物と、ジイソシアネート化合物とを種々組み合わせて、重付加反応により合成されたポリウレアが挙げられる。また、ジアミン化合物と尿素の脱アンモニア反応によって合成されたポリウレアが挙げられる。

前記ジアミン化合物は、前記ポリアミドにおいて例示したジアミン類と同様の化合物を用いることができる。

前記ジイソシアネート化合物は、前記ポリウレタンにおいて例示したジイソシアネート類と同様の化合物を用いることができる。

#### 【0170】

前記イオン性基含有ポリマーに適用可能なポリカーボネートとしては、例えば、以下に挙げるジオール化合物と、ホスゲンもしくは炭酸エステル誘導体（例えば、ジフェニルカーボネート等の芳香族エステル）とを反応させて合成されたポリカーボネートが挙げられる。

前記ジオール化合物としては、前記ポリウレタンにおいて例示したジオール類と同様の化合物を用いることができる。

#### 【0171】

前記イオン性基は、種々の方法で前記各ポリマーに導入することができる。例えば、ポリウレタンを使用する場合、ポリウレタンの合成時に、イオン性基を含



有するジオールを使用して、ポリマー主鎖からの置換基として導入することができる。また、ポリエステルを使用する場合、ポリマーの末端にジカルボン酸の未反応末端として残存させることによって導入することもできる。さらに、前記各ポリマーの重合後に、ヒドロキシ基、アミノ基等の反応性基に対し、酸無水物（例えば無水マレイン酸）等の反応によって、イオン性基を導入することもできる。

#### 【0172】

前記イオン性基含有ポリマーは、ビニルポリマー、縮合ポリマーともに、必要な構成原料を各々1種用いてもよいし、種々の目的（例えば、ポリマーのガラス転移温度（ $T_g$ ）の調整や溶解性、染料との相溶性、分散物の安定性等）に応じて、各々2種以上を任意の割合で混合して用いることができる。

#### 【0173】

また、前記イオン性基含有ポリマーの中でも、前記イオン性基としてカルボキシル基及びスルホン酸基の少なくとも一方を有するものが好ましく、前記イオン性基としてカルボキシル基を有するものが特に好ましい。

#### 【0174】

前記イオン性基含有ポリマーにおけるイオン性基の含有量としては、 $0.1 \sim 3.0 \text{ mmol/g}$ が好ましく、 $0.2 \sim 2.0 \text{ mmol/g}$ がより好ましい。なお、前記イオン性基の含有量が、少なすぎても多すぎても、イオン性基含有ポリマーの自己乳化性が小さく、油溶性染料の着色微粒子分散物の安定化効果が小さくなる傾向がある。

#### 【0175】

なお、前記イオン性基として、前記アニオン性の基としては、さらに、アルカリ金属（例えばナトリウム、カリウム等）又はアンモニウムイオンの塩等であってもよく、前記カチオン性の基である3級アミンでは、さらに、酢酸、プロピオン酸、メタンスルホン酸等の有機酸の塩や、塩酸、硫酸等の無機酸の塩であってもよい。

#### 【0176】

前記イオン性基含有ポリマーの中でも、優れた分散安定性付与、イオン性基導

入の容易さ等を勘案すると、ビニルポリマー、ポリウレタン、ポリエステルがより好ましく、ビニルポリマーがさらに好ましい。

## 【 0 1 7 7 】

前記イオン性基含有ビニルポリマーの例示化合物 ( P - 1 ) ~ P - 5 4 ) ) を以下に列挙する。括弧内の比は質量比を意味する。なお、本発明は、これらの具体例に何ら限定されるものではない。

## 【 0 1 7 8 】

P - 1 )      t e r t - ブチルメタクリルアミド-メチルメタクリレート-アクリル酸共重合体 ( 6 0 : 3 0 : 1 0 )

P - 2 )      n - ブチルアクリレート-アクリル酸共重合体 ( 9 5 : 5 )

P - 3 )      メチルメタクリレート-イソブチルメタクリレート-アクリル酸共重合体 ( 6 0 : 3 0 : 1 0 )

P - 4 )      s e c - ブチルアクリレート-アクリル酸共重合体 ( 9 0 : 1 0 )

P - 5 )      エチルアクリレート-アクリル酸 ( 9 5 : 5 )

P - 6 )      イソプロピルアクリレート-アクリル酸共重合体 ( 9 0 : 1 0 )

P - 7 )      n - ブチルメタクリレート-2-ヒドロキシエチルメタクリレート-アクリル酸共重合体 ( 8 5 : 5 : 1 0 )

## 【 0 1 7 9 】

P - 8 )      イソブチルメタクリレート-テトラヒドロフルフリルアクリレート-アクリル酸共重合体 ( 6 0 : 3 0 : 1 0 )

P - 9 )      n - ブチルメタクリレート-1 H, 1 H, 2 H, 2 H-パーフルオロデシルアクリレート-アクリル酸共重合体 ( 7 5 : 2 0 : 5 )

P - 1 0 )      メチルメタクリレート-n-ブチルアクリレート-アクリル酸共重合体 ( 4 7 . 5 : 4 7 . 5 : 5 )

P - 1 1 )      2-エチルヘキシルメタクリレート-メチルアクリレート-アクリル酸共重合体 ( 4 0 : 5 5 : 5 )

P - 1 2 )      3-メトキシブチルメタクリレート-スチレン-アクリル酸共重合体 ( 3 5 : 5 0 : 1 5 )

P - 1 3 )      シクロヘキシルメタクリレート-アリルメタクリレート-アクリ

ル酸共重合体(70 : 20 : 10)

P-14) イソプロピルメタクリレート-2-ブトキシエチルメタクリレート-アクリル酸共重合体(80 : 15 : 5)

P-15) エチルアクリレート-フェニルメタクリレート-アクリル酸共重合体(82 : 15 : 3)

P-16) メチルメタクリレート-2-エチルヘキシルアクリレート-アクリル酸共重合体(47.5 : 47.5 : 5)

P-17) イソブチルメタクリレート-ポリエチレングリコールモノメチルエーテル(エチレンオキシ鎖繰返し数23)のメタクリル酸エステル-アクリル酸共重合体(70 : 25 : 5)

P-18) イソブチルメタクリレート-ジプロピレングリコールモノメタクリレート-アクリル酸共重合体(85 : 10 : 5)

P-19) イソブチルメタクリレート-ポリエチレングリコールモノメチルエーテル(エチレンオキシ鎖繰返し数9)のメタクリル酸エステル-アクリル酸共重合体(85 : 10 : 5)

【0180】

P-20) イソブチルアクリレート-メトキシスチレン-アクリル酸共重合体(75 : 15 : 10)

P-21) tert-ブチルアクリレート-メタクリル酸共重合体(88 : 12)

P-22) ヘキシルアクリレート-スチレン-メタクリル酸共重合体(80 : 10 : 10)

P-23) 2, 2, 2-テトラフルオロエチルメタクリレート-メチルメタクリレート-メタクリル酸共重合体(35 : 60 : 5)

P-24) エチルメタクリレート-メタクリル酸共重合体(95 : 5)

P-25) エチルメタクリレート-2-メトキシエチルメタクリレート-メタクリル酸共重合体(70 : 15 : 15)

P-26) n-ブチルメタクリレート-メタクリル酸共重合体(95 : 5)

P-27) ビニルアセテート-メタクリル酸共重合体(85 : 15)

P-28) n-ブチルメタクリレート-アクリルアミド-メタクリル酸共重合体(80:15:5)

P-29) tert-オクチルアクリルアミド-プロピルメタクリレート-メタクリル酸共重合体(20:65:15)

P-30) n-ブチルメタクリレート-ブトキシメチルアクリルアミド-メタクリル酸共重合体(80:5:15)

P-31) n-ブチルメタクリレート-ジフェニル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート-メタクリル酸共重合体(50:40:10)

P-32) イソブチルメタクリレート-ジメチルアクリルアミド-メタクリル酸共重合体(80:15:5)

P-33) n-ブチルメタクリレート-フェニルアクリルアミド-メタクリル酸共重合体(70:15:15)

【0181】

P-34) n-ブチルメタクリレート-メトキシエチルメタクリルアミド-メタクリル酸共重合体(70:15:15)

P-35) イソブチルメタクリレート-2-(2-メトキシエトキシ)エチルメタクリレート-メタクリル酸共重合体(50:35:15)

P-36) エチルメタクリレート-2-カルボキシエチルメタクリレート共重合体(90:10)

P-37) n-ブチルメタクリレート-スチレンスルホン酸共重合体(90:10)

P-38) エチルメタクリレート-スチレンスルホン酸共重合体(90:10)

P-39) n-ブチルアクリレート-スチレン-スチレンスルホン酸共重合体(60:35:5)

P-40) n-ブチルアクリレート-1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロデシルメタクリレート-スチレンスルホン酸共重合体(80:10:10)

P-41) n-ブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルエタンスルホン酸共重合体(90:10)

## 【0182】

- P-42) イソブチルアクリレート-n-ブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルエタンスルホン酸共重合体(70:20:10)
- P-43) n-ブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体(90:10)
- P-44) エチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体(90:10)
- P-45) エチルアクリレート-tert-ブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体(60:35:5)
- P-46) tert-ブチルアクリレート-テトラヒドロフルフリルアクリレート-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体(50:40:10)
- P-47) tert-ブチルアクリレート-ポリエチレングリコールモノメチルエーテル(エチレンオキシ鎖繰返し数23)のメタクリル酸エステル-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体(70:27:3)
- P-48) イソブチルアクリレート-N-ビニルピロリドン-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体(65:30:5)
- P-49) イソブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ソーダ共重合体(88:12)

## 【0183】

- P-50) n-ブチルメタクリレート-2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体(90:10)
- P-51) n-ブチルアクリレート-tert-ブチルメタクリレート-ビニルスルホン酸共重合体(60:30:10)
- P-52) エチルアクリレート-tert-ブチルメタクリレート-ビニルスルホン酸共重合体(60:30:10)
- P-53) エチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルブタンスルホン酸共重合体(90:10)
- P-54) n-ブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルブタンスルホン酸ソーダ共重合体(88:12)

## 【 0 1 8 4 】

また、前記イオン性基含有ポリマーのうち、縮合系ポリマーの例示化合物（P-55）～P-74）を以下に列挙するが、本発明は、これらに何ら限定されるものではない。

各ポリマーにおける酸性基はすべて非解離形で表す。また、ポリエステル、ポリアミド等、縮合反応により生成するものについては、原料の如何に関わらず、構成成分はすべてジカルボン酸、ジオール、ジアミン、ヒドロキシカルボン酸、アミノカルボン酸等で表記する。括弧内の比は、各成分のモル百分率比を意味する。

## 【 0 1 8 5 】

P-55) 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート/ヘキサメチレンジイソシアネート/テトラエチレングリコール/エチレングリコール/2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸(40/10/20/20/10)

P-56) 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート/ヘキサメチレンジイソシアネート/ブタンジオール/ポリエチレングリコール(Mw=400)/2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸(40/10/20/10/20)

P-57) 1, 5-ナフチレンジイソシアネート/ブタンジオール/4, 4'-ジヒドロキシジフェニル-2, 2'-プロパン/ポリプロピレングリコール(Mw=400)/2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸(50/20/5/10/15)

P-58) 1, 5-ナフチレンジイソシアネート/ヘキサメチレンジイソシアネート/2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)ブタン酸/ポリブチレンオキシド(Mw=500)(35/15/25/25)

P-59) イソホロンジイソシアネート/ジエチレングリコール/ネオペンチルグリコール/2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸(50/20/20/10)

P-60) トルエンジイソシアネート/2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)ブタン酸/ポリエチレングリコール(Mw=1000)/シクロヘキサンジメタノール(50/10/10/30)

P-61) ジフェニルメタンジイソシアネート/ヘキサメチレンジイソシアネート/テトラエチレングリコール/ブタンジオール/3, 5-ジ(2-ヒドロキシ)エチルオキシカルボニルベンゼンスルホン酸(40/10/10/33/7)

P-62) ジフェニルメタンジイソシアネート/ヘキサメチレンジイソシアネート/ブタンジオール/エチレングリコール/2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)ブタン酸/3, 5-ジ(2-ヒドロキシ)エチルオキシカルボニルベンゼンスルホン酸(40/10/20/15/10/5)

【0186】

P-63) テレフタル酸/イソフタル酸/5-スルホイソフタル酸/エチレングリコール/ネオペンチルグリコール(24/24/2/25/25)

P-64) テレフタル酸/イソフタル酸/5-スルホイソフタル酸/シクロヘキサンジメタノール/1, 4-ブタンジオール/エチレングリコール(22/22/6/25/15/10)

P-65) イソフタル酸/5-スルホイソフタル酸/シクロヘキサンジメタノール/エチレングリコール(40/10/40/10)

P-66) シクロヘキサンジカルボン酸/イソフタル酸/3, 5-ジ(2-ヒドロキシ)エチルオキシカルボニルベンゼンスルホン酸/シクロヘキサンジメタノール/エチレングリコール(30/20/5/25/20)

【0187】

P-67) 11-アミノウンデカン酸(100)

P-68) 12-アミノドデカン酸(100)

P-69) ポリ(12-アミノドデカン酸)と無水マレイン酸との反応物

P-70) 11-アミノウンデカン酸/7-アミノヘプタン酸(50/50)

P-71) ヘキサメチレンジアミン/アジピン酸(50/50)

P-72) N, N-ジメチルエチレンジアミン/アジピン酸/シクロヘキサンジカルボン酸(50/20/30)

【0188】

P-73) トルエンジイソシアネート/ヘキサメチレンジアミン/2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸(50/40/10)

P-74) 11-アミノウンデカン酸/ヘキサメチレンジアミン/尿素 (33/33/33)

【0189】

前記イオン性基含有縮合系ポリマーの合成に関しては、「高分子実験学(第5巻)重縮合と重付加(神原周編集、共立出版(株)発行(1980))」、「ポリエステル樹脂ハンドブック(滝山栄一郎著、日刊工業新聞社発行(1988))」、「ポリウレタン樹脂ハンドブック(岩田敬治編、日刊工業新聞社発行(1987))」、「高分子合成の実験法(大津隆行・木下雅悦 共著、化学同人発行(1972))」、特公昭33-1141号、同37-7641号、同39-5989号、同40-27349号、同42-5118号、同42-24194号、同45-10957号、同48-25435号、同49-36942号、同52-81344号、特開昭56-88454号、特開平6-340835号等の各公報に記載されている方法を用いることができる。

【0190】

また、前記イオン性基含有ポリマーの分子量(Mw)範囲は、通常1000~20000であり、2000~50000が好ましい。分子量が1000未満であると、着色微粒子分散物の安定化効果を得るのが難しくなる傾向にある。また、分子量が20000を超えると、水系ポリマー微粒子分散物にし難くなるなど、着色微粒子分散物への添加が困難となる傾向がある。

【0191】

(インクジェット用インクの製造方法)

<水不溶性のイオン性基含有ポリマーの着色微粒子分散物への添加>

本発明のインクジェット用インクは、前記着色微粒子分散物に、前記水不溶性のイオン性基含有ポリマーを添加して製造される。

本発明において、水不溶性のイオン性基含有ポリマーの着色微粒子分散物に対する添加の方法には特に制約はなく、粉体で添加してもよいし、前記で述べたような有機溶媒の溶液として添加してもよいし、水分散物としてもよい。

この中でも、着色微粒子分散物の安定化効果の点で、水不溶性のイオン性基含有ポリマーを乳化分散によって微粒子分散物とし、該微粒子分散物と着色微粒子



分散物とを混合するのが特に好ましい。

即ち、本発明のインクジェット用インクの製造方法としては、沸点150℃以上の疎水性高沸点有機溶媒及び油溶性染料を少なくとも含有する着色微粒子を水性媒体に分散して着色微粒子分散物を得る工程と、水不溶性のイオン性基含有ポリマーと着色微粒子分散物とを混合する工程とを含むのが好ましく、前記水不溶性のイオン性基含有ポリマーと着色微粒子分散物とを混合する工程において、水不溶性のイオン性基含有ポリマーを乳化分散してなる微粒子分散物と、着色微粒子分散物とを混合するのが特に好ましい。

#### 【0192】

前記乳化分散法としては、前記水不溶性のイオン性基含有ポリマーを含有する有機溶媒に水を添加すること、及び、水中に該有機溶媒溶液を添加することのいずれかにより、該有機溶媒を乳化させ、微粒子化させる方法が好適に挙げられる。

#### 【0193】

前記乳化分散法において用いられる乳化装置としては、簡単なスターラーやインペラー攪拌方式、インライン攪拌方式、コロイドミル等のミル方式、超音波方式など公知の装置を用いることができるが、高圧ホモジナイザーの使用は特に好ましい。

前記高圧ホモジナイザーは、US-4533254号、特開平6-47264号等に詳細な機構が記載されているが、市販の装置としては、ゴーリンホモジナイザー（A. P. V GAULIN INC.）、マイクロフルイダイザー（MICROFLUIDEX INC.）、アルティマイザー（株式会社スギノマシン）等が挙げられる。

#### 【0194】

また、近年になってUS-5720551号に記載されているような、超高压ジェット流内で微粒子化する機構を備えた高圧ホモジナイザーは本発明の乳化分散に特に有効である。

この超高压ジェット流を用いた乳化分散装置の例として、DeBEE2000（BEE INTERNATIONAL LTD.）が挙げられる。

## 【 0 1 9 5 】

前記高压乳化分散装置を用いて乳化分散する際の圧力としては、50MPa以上（500bar以上）が好ましく、60MPa以上（600bar以上）がより好ましく、180MPa以上（1800bar以上）がさらに好ましい。

本発明においては、前記乳化分散の際、例えば、攪拌乳化機で乳化した後、高压ホモジナイザーを通す等の方法で2種以上の乳化装置を併用するのが特に好ましい。

## 【 0 1 9 6 】

前記乳化分散の際、前記疎水性高沸点有機溶媒に加えて低沸点有機溶媒を含む場合、前記乳化物の安定性及び安全衛生上の観点から、低沸点溶媒を実質的に除去するのが好ましい。

低沸点有機溶媒を実質的に除去する方法としては、該低沸点有機溶媒の種類に応じて各種の公知の方法、例えば、蒸発法、真空蒸発法、限外濾過法等を採用することができる。低沸点有機溶剤の除去工程は、乳化直後、できるだけ速やかに行うのが好ましい。

## 【 0 1 9 7 】

前記乳化分散の際、種々の界面活性剤を用いることができる。例えば、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等のアニオン系界面活性剤や、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー等のノニオン系界面活性剤、また、アセチレン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤であるSURFYNOLS（Air Products & Chemicals社）、また、N，N-ジメチル-N-アルキルアミンオキシドのようなアミンオキシド型の両性界面活性剤、さらに特開昭59-157，636号の第（37）～（38）頁、リサーチ・ディスク

ロージャー No. 3 0 8 1 1 9 (1 9 8 9 年) に記載のもの等が好適に挙げられる。

#### 【0 1 9 8】

乳化分散により得られる、水不溶性のイオン性基含有ポリマーの粒子径は、特に制約はないが、平均粒子径としては小さいのが好ましく、具体的には、体積平均粒子径が 3 0 0 n m 以下が好ましく、1 n m ~ 1 5 0 n m がより好ましい。

#### 【0 1 9 9】

水不溶性のイオン性基含有ポリマーの添加量としては特に制限はないが、インクジェット用インク中に、0. 1 ~ 3 0 質量% 含有されのが好ましく、1 ~ 2 0 質量% 含有されるのが特に好ましい。前記含有量は、着色微粒子分散物やその他の成分の種類や量等によって、適宜調整して用いることができる。

#### 【0 2 0 0】

##### <その他の成分>

本発明のインクジェット用インクは、前記本発明の着色微粒子分散物に水不溶性のイオン性基含有ポリマーを添加してなり、さらに必要に応じて適宜選択したその他の成分を含有していてもよい。

#### 【0 2 0 1】

前記その他の成分は、本発明の効果を害しない範囲内において含有され、例えば、乾燥防止剤、浸透促進剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防黴剤、p H 調整剤、表面張力調整剤、消泡剤、粘度調整剤、分散剤、分散安定剤、防錆剤、キレート剤、等の公知の添加剤が挙げられる。

#### 【0 2 0 2】

前記乾燥防止剤は、インクジェット記録方式に用いるノズルのインク噴射口において前記インクジェット用インクが乾燥することによる目詰まりを防止する目的で好適に使用される。

#### 【0 2 0 3】

前記乾燥防止剤としては、水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましい。該乾燥防止剤の具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオジグ

リコール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,2,6-ヘキサントリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン等に代表される多価アルコール類、エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノエチル（又はブチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-エチルモルホリン等の複素環類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3-スルホレン等の含硫黄化合物、ジアセトンアルコール、ジエタノールアミン等の多官能化合物、尿素誘導体が挙げられる。

これらの中でも、グリセリン、ジエチレングリコール等の多価アルコールがより好ましい。また、これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの乾燥防止剤は、前記インクジェット用インク中に10～50質量%含有することが好ましい。

#### 【0204】

前記浸透促進剤は、インクジェット用インクを紙によりよく浸透させる目的で好適に使用される。

#### 【0205】

前記浸透促進剤としては、例えば、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ジ（トリ）エチレングリコールモノブチルエーテル、1,2-ヘキサジオール等のアルコール類やラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムやノニオン性界面活性剤等が挙げられる。

前記浸透促進剤は、印字の滲み、紙抜け（プリントスルー）等を生じない範囲内で含有され、インクジェット用インク中に5～30質量%程度含有されれば通常十分な効果を発揮する。

#### 【0206】

前記紫外線吸収剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用され、例えば、特開昭58-185677号公報、同61-190537号公報、特開平2-782号公報、同5-197075号公報、同9-34057号公報等に記載されたベンゾトリアゾール系化合物、特開昭46-2784号公報、特開平5-194

483号公報、米国特許第3214463号等に記載されたベンゾフェノン系化合物、特公昭48-30492号公報、同56-21141号公報、特開平10-88106号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平4-298503号公報、同8-53427号公報、同8-239368号公報、同10-182621号公報、特表平8-501291号公報等に記載されたトリアジン系化合物、リサーチディスクロージャーNo. 24239号に記載された化合物やスチルベン系、ベンズオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤等が挙げられる。

## 【0207】

前記酸化防止剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用され、例えば、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。

前記有機系の褪色防止剤としては、ハイドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコキシアニリン類、複素環類、等が挙げられる。

前記金属錯体系の褪色防止剤としては、ニッケル錯体、亜鉛錯体、等が挙げられ、具体的には、リサーチディスクロージャーNo. 17643の第VIIのI～J項、同No. 15162、同No. 18716の650頁左欄、同No. 36544の527頁、同No. 307105の872頁、同No. 15162に引用された特許に記載された化合物や、特開昭62-215272号公報の127頁～137頁に記載された代表的化合物の一般式及び化合物例に含まれる化合物を使用することができる。

## 【0208】

前記防黴剤としては、デヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオン-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン及びその塩等が挙げられる。これらはインク中に0.02～1.00質量%使用するのが好ましい。

## 【0209】

前記表面張力調整剤としては、ノニオン、カチオン又はアニオン界面活性剤等が、好適に挙げられる。

なお、本発明のインクジェット用インクの表面張力としては、 $25 \sim 70 \text{ mN/m}$ が好ましく、 $25 \sim 60 \text{ mN/m}$ がより好ましい。

また、本発明のインクジェット用インクの粘度としては、 $30 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下が好ましく、 $20 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下がより好ましい。

#### 【0210】

前記消泡剤としては、フッ素系、シリコン系化合物やEDTAに代表されるキレート剤等も必要に応じて使用することができる。

#### 【0211】

前記pH調整剤は、着色微粒子分散液のpH調節及び分散安定性付与などの点で好適に使用することができ、pH4.5～10.0となるように添加するのが好ましく、pH6～10.0となるよう添加するのがより好ましい。

前記pH調整剤としては、塩基性のものとして有機塩基、無機アルカリ等が好ましく、酸性のものとして有機酸、無機酸等が好ましい。

前記塩基性のpH調整剤において、前記有機塩基の中でも、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン等がより好ましく、前記無機アルカリの中でも、アルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、アンモニア等がより好ましい。前記アルカリ金属の水酸化物の中でも、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウムなどが特に好ましく、前記炭酸塩の中でも、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムなどが特に好ましい。

また、前記酸性のpH調整剤において、前記有機酸の中でも、酢酸、プロピオン酸、トリフルオロ酢酸、アルキルスルホン酸などがより好ましく、前記無機酸の中でも、塩酸、硫酸、リン酸などがより好ましい。

#### 【0212】

(インクジェット記録方法)

本発明のインクジェット記録方法においては、前記インクジェット用インクを用いて受像材料に記録を行うが、その際に使用するインクノズル等については特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

#### 【0213】

# <受像材料>

前記受像材料としては特に制限はなく、公知の被記録材、例えば、普通紙、樹脂コート紙、インクジェット専用紙、フィルム、電子写真共用紙、布帛、ガラス、金属、陶磁器等が挙げられる。

前記被記録材の中でも、インクジェット専用紙が好ましく、例えば、特開平 8-169172 号公報、同 8-27693 号公報、同 2-276670 号公報、同 7-276789 号公報、同 9-323475 号公報、特開昭 62-238783 号公報、特開平 10-153989 号公報、同 10-217473 号公報、同 10-235995 号公報、同 10-337947 号公報、同 10-217597 号公報、同 10-337947 号公報、等に記載されているものがより好ましい。

## 【0214】

また、本発明においては、前記受像材料の中でも、以下の記録紙及び記録フィルムが特に好ましい。

## 【0215】

前記記録紙及び記録フィルムは、支持体とインク受容層とを積層してなり、必要に応じて、バックコート層等のその他の層をも積層して成る。

なお、インク受容層をはじめとする各層は、それぞれ 1 層であってもよいし、2 層以上であってもよい。

## 【0216】

前記支持体としては、LBKP、NBKP 等の化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGP 等の機械パルプ、DIP 等の古紙パルプ等からなり、必要に応じて従来の公知の顔料、バインダー、サイズ剤、定着剤、カチオン剤、紙力増強剤等を添加混合し、長網抄紙機、円網抄紙機等の各種装置で製造されたもの等が使用可能であり、また、これらの外、合成紙、プラスチックフィルムシート等であってもよい。

## 【0217】

前記支持体の厚みとしては、10～250  $\mu\text{m}$  程度であり、坪量は 10～250  $\text{g}/\text{m}^2$  が望ましい。

## 【 0 2 1 8 】

前記支持体には、前記インク受容層を設けてもよいし、前記バックコート層をさらに設けてもよく、また、デンプン、ポリビニルアルコール等でサイズプレスやアンカーコート層を設けた後に、前記インク受容層及び前記バックコート層を設けてもよい。

また、前記支持体には、マシンカレンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置により平坦化処理を行ってもよい。

## 【 0 2 1 9 】

前記支持体の中でも、両面をポリオレフィン（例えば、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブテン及びそれらのコポリマー等）でラミネートした紙、及びプラスチックフィルムが好ましく用いられる。

前記ポリオレフィン中に、白色顔料（例えば、酸化チタン、酸化亜鉛等）又は色味付け染料（例えば、コバルトブルー、群青、酸化ネオジウム等）を添加することがより好ましい。

## 【 0 2 2 0 】

前記インク受容層には、顔料、水性バインダー、媒染剤、耐水化剤、耐光性向上剤、界面活性剤、その他の添加剤が含有される。

## 【 0 2 2 1 】

前記顔料としては、白色顔料が好ましく、該白色顔料としては、例えば、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレー、珪藻土、合成非晶質シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二酸化チタン、硫化亜鉛、炭酸亜鉛等の無機白色顔料、スチレン系ピグメント、アクリル系ピグメント、尿素樹脂、メラミン樹脂、等の有機顔料等が好適に挙げられる。

これらの白色顔料の中でも、多孔性無機顔料が好ましく、細孔面積が大きい合成非晶質シリカ等がより好ましい。

前記合成非晶質シリカは、乾式製造法によって得られる無水珪酸、及び、湿式製造法によって得られる含水珪酸のいずれも使用可能であるが、含水珪酸を使用することが特に好ましい。



## 【 0 2 2 2 】

前記水性バインダーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイド誘導体、等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。

これらの水性バインダーは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコールが、前記顔料に対する付着性、及びインク受容層の耐剥離性の点で好ましい。

## 【 0 2 2 3 】

前記媒染剤としては、不動化されていることが好ましい。そのためには、ポリマー媒染剤が好ましく用いられる。

前記ポリマー媒染剤としては、特開昭48-28325号、同54-74430号、同54-124726号、同55-22766号、同55-142339号、同60-23850号、同60-23851号、同60-23852号、同60-23853号、同60-57836号、同60-60643号、同60-118834号、同60-122940号、同60-122941号、同60-122942号、同60-235134号、特開平1-161236号の各公報、米国特許2484430号、同2548564号、同3148061号、同3309690号、同4115124号、同4124386号、同4193800号、同4273853号、同4282305号、同4450224号の各明細書に記載がある。特開平1-161236号公報の212～215頁に記載のポリマー媒染剤が特に好適に挙げられる。同公報記載のポリマー媒染剤を用いると、優れた画質の画像が得られ、かつ画像の耐光性が改善される。

## 【 0 2 2 4 】

前記耐水化剤は、画像の耐水化に有効であり、カチオン樹脂が好適に挙げられる。

前記カチオン樹脂としては、例えば、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン、ポリエチレンイミン、ポリアミンスルホン、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合体、カチオンポリアクリルアミド、コロイダルシリカ等が挙げられ、これらの中でも、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリンが特に好ましい。

前記カチオン樹脂の含有量としては、前記インク受容層の全固形分に対して 1 ～ 15 質量% が好ましく、3 ～ 10 質量% がより好ましい。

#### 【0225】

前記耐光性向上剤としては、例えば、硫酸亜鉛、酸化亜鉛、ヒンダーアミン系酸化防止剤、ベンゾフェノン等のベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤等が挙げられ、これらの中でも、硫酸亜鉛が特に好ましい。

#### 【0226】

前記界面活性剤は、塗布助剤、剥離性改良剤、スベリ性改良剤あるいは帯電防止剤として機能する。前記界面活性剤としては、特開昭 62-173463 号、同 62-183457 号の各公報に記載されたものが挙げられる。

前記界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。前記有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。前記有機フルオロ化合物としては、例えば、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物（例えば、フッ素油等）及び固体状フッ素化合物樹脂（例えば、四フッ化エチレン樹脂等）が含まれる。

前記有機フルオロ化合物については、特公昭 57-9053 号（第 8 ～ 17 欄）、特開昭 61-20994 号、同 62-135826 号の各公報に記載がある。

#### 【0227】

前記その他の添加剤としては、例えば、顔料分散剤、増粘剤、消泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、pH 調整剤、マット剤、硬膜剤等が挙げられる。

#### 【0228】

前記バックコート層には、白色顔料、水性バインダー、その他の成分が含有される。

## 【0229】

前記白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ベーマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。

## 【0230】

前記水性バインダーとしては、スチレン／マレイン酸塩共重合体、スチレン／アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。

## 【0231】

前記その他の成分としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤等が挙げられる。

## 【0232】

なお、前記記録紙及び記録フィルムにおける構成層（バックコート層を含む）には、ポリマーラテックスを添加してもよい。

前記ポリマーラテックスは、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のような膜物性改良の目的で使用される。

前記ポリマーラテックスについては、特開昭62-245258号、同62-1316648号、同62-110066号の各公報に記載がある。

ガラス転移温度が低い（40℃以下の）ポリマーラテックスを、前記媒染剤を含む層に添加すると、層のひび割れやカールを防止することができる。また、ガ

ラス転移温度が高いポリマーラテックスを前記バックコート層に添加するとカールを防止することができる。

### 【 0 2 3 3 】

本発明のインクジェット記録方法において、用いる受像材料に制限はないが、支持体上にインク受容層を積層してなり、かつ前記インク受容層が白色顔料を含有する被記録材を用いると、形成画像が高画質となるので好ましい。

また、従来の多くの分散インクでは、白色顔料等の多孔質無機顔料を含むインク受容層を有してなる被記録材を用いる場合に、該被記録材への染込み性が悪く、形成画像を手で擦ると表面から染料が剥離するという問題があった。しかし、本発明のインクは、染込み性に優れているので、かかる問題は解決された。従って、前記被記録材を用いると、高画質化でかつ高強度の画像を形成できる。

### 【 0 2 3 4 】

本発明のインクジェット記録方式には、特に制限はなく、公知の方法、例えば、静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、ピエゾ素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、インクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット（バブルジェット）方式等のいずれであってもよい。

なお、前記インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる。

### 【 0 2 3 5 】

#### 【実施例】

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

### 【 0 2 3 6 】

#### （実施例 1）

＜水不溶性のイオン性基含有ポリマー微粒子分散物の作製＞

ーイオン性基含有ポリマー微粒子分散物 P D - 1 の作製ー

攪拌装置及び還流冷却管を装着した 2 0 0 m l 三口フラスコに、前記水不溶性のイオン性基含有ポリマー ( P - 1 0 ) 3 . 0 g とイソプロピルアルコール 1 7 g を入れて溶液としたのち、炭酸水素ナトリウム 0 . 1 7 g と蒸留水 1 g とを添加して、攪拌下 8 0 ° C に加熱した。

この混合液に、攪拌下、蒸留水 5 0 m l を 1 m l / m i n の速度で滴下した。滴下終了後、得られたイオン性基含有ポリマー微粒子分散物を減圧下 4 0 ° C で濃縮し、孔径 2 2 5 メッシュの濾布で濾過して、固形分 1 8 . 0 % のイオン性基含有ポリマー微粒子分散物 ( P D - 1 ) を得た。

該イオン性基含有ポリマー微粒子分散物の粒子径は、2 8 . 2 n m であった。

【 0 2 3 7 】

ーイオン性基含有ポリマー微粒子分散物 ( P D - 2 ) ~ ( P D - 9 ) の作製ー

上記 P D - 1 の作製方法において、イオン性基含有ポリマーの種類を表 1 のように変更した以外は、同様の方法で、イオン性基含有ポリマー微粒子分散物 ( P D - 2 ) ~ ( P D - 9 ) を作製した。

【 0 2 3 8 】

【表 1】

表 1 水不溶性のイオン性基含有ポリマー微粒子分散物の作製

ポリマー微粒子分散物	イオン性基含有ポリマー	固形分 (%)	粒子径 (nm)
PD-1	P-10	18.0	28
PD-2	P-16	17.7	19
PD-3	P-44	19.3	11
PD-4	P-36	21.3	14
PD-5	P-24	17.1	18
PD-6	P-26	19.4	15
PD-7	P-2	10.5	16
PD-8	P-55	16.5	33
PD-9	P-63	17.8	24

【 0 2 3 9 】

<比較用インクジェット用インク 1 0 1 の作製>

油溶性染料 ( M - 6 ) 2 . 5 g 、 ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム 1 . 6 g 、 疎水性高沸点有機溶媒 ( S - 2 ) 1 . 8 g 及び疎水性高沸点有機溶媒 ( S - 1 1 ) 3 . 2 g を、酢酸エチル 7 5 m l 中に 7 5 ° C で溶解させた。この溶液中に

75℃に加熱した脱イオン水75mlを入れ、ホモジナイザーにて10000回転/分の回転数の乳化を、乳化時間4分及び停止時間1分のサイクルで、計6回行なった。

次に、得られた乳化物を窒素フロー下、酢酸エチルの臭気が無くなるまで濃縮し、濾過して着色微粒子分散物を得た。

さらに、得られた着色微粒子分散物にジエチレングリコール、グリセリン及び脱イオン水を添加し、最終液として100mlあたり、油性染料濃度2質量%、ジエチレングリコール濃度5質量%、グリセリン濃度5質量%からなる、インクジェット用のマゼンタインク（比較用インクジェット用インク101）を作製した。

得られたインクジェット用インクにおける着色微粒子の体積平均粒子径をマイクロトラックUPA（日機装株式会社）を用いて測定したところ、83nmであった。

#### 【0240】

##### <インクジェット用インク102～110の作製>

前記比較用インクジェット用インク101の作製過程において、濃縮を完了した着色微粒子分散物に対して、表2に示した本発明の水不溶性のイオン性基含有ポリマー微粒子分散物を添加した以外は、前記インクジェット用インク101の作製過程と同じ工程で、最終液としての濃度が、100mlあたり油性染料2質量%、イオン性基含有ポリマー微粒子分散物2質量%、ジエチレングリコール5質量%、グリセリン5質量%からなる、インクジェット用のマゼンタインク（インクジェット用インク102～110）を作製した。

#### 【0241】

##### <比較用インクジェット用インク111の作製>

前記比較用インクジェット用インク101の作製過程において、油性染料（M-6）2.5g、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム1.6g、疎水性高沸点有機溶媒（S-2）1.8g、疎水性高沸点有機溶媒（S-11）3.2g、及び水不溶性のイオン性基含有ポリマー（P-10）2.5gを、酢酸エチル75ml中に75℃で溶解させた以外は、前記インクジェット用インク101の作

製過程と同じ工程で、最終液としての濃度が、100mlあたり油溶性染料2質量%、イオン性基含有ポリマー微粒子分散物2質量%、ジエチレングリコール5質量%、グリセリン5質量%からなる、インクジェット用のマゼンタインク（比較用インクジェット用インク111）を作製した。

得られたインクジェット用インクにおける着色微粒子の体積平均粒子径をマイクロトラックUPA（日機装株式会社）を用いて測定したところ、110nmであった。

【0242】

【表2】

表2 インクジェット用インクの作製及び粒子径の経時変化

インクジェット用インク	イオン性基含有ポリマー微粒子分散物	体積平均粒子径 (nm)		
		経時0日	経時10日	
101	—	83	95	比較例
102	PD-1	79	81	本発明
103	PD-2	79	74	本発明
104	PD-3	78	84	本発明
105	PD-4	79	79	本発明
106	PD-5	85	79	本発明
107	PD-6	71	74	本発明
108	PD-7	81	80	本発明
109	PD-8	82	83	本発明
110	PD-9	83	83	本発明
111	—	110	112	比較例

【0243】

<インクジェット用インク101～111の経時安定性>

作製したインクジェット用インク101～111を80℃にて10日間経時後、着色微粒子の体積平均粒子径を測定した。結果を表2に示す。表2の結果から、本発明の水不溶性のイオン性基含有ポリマーを添加することにより、インクジェット用インクの経時安定性が著しく改良されていることが明らかとなった。

また、水不溶性のイオン性基含有ポリマーを同じ処方で添加した場合でも、本発明のように、水不溶性のイオン性基含有ポリマー微粒子分散物と、実質的にポリマーを含まない着色微粒子分散物とを混合した場合の方が、共乳化分散した場合と比較して体積平均粒子径が小さくなっていることから、分散進行性の点により有利なことが明らかとなった。

## 【 0 2 4 4 】

(実施例 2)

## ＜比較用インクセット 2 0 1 の作製＞

油溶性染料 (M-6) 8 g、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム 5 g を、疎水性高沸点有機溶媒 (S-2) 6 g、疎水性高沸点有機溶媒 (S-11) 10 g、紫外線吸収剤 UV1~UV5 (重量比=1:2:2:3:1 の混合物) 5.0 g 及び酢酸エチル 50 ml 中で、70℃にて溶解させた。この溶液中に 500 ml の脱イオン水をマグネチックスターラーで攪拌しながら添加し、水中油滴型の粗粒分散物を作製した。

次に、この粗粒分散物を、マイクロフルイダイザー (MICROFLUIDE X INC) にて 60 MPa (600 bar) の圧力で、5 回通過させることで微粒子化を行った。さらに、得られた乳化物をロータリーエバポレーターにて酢酸エチルの臭気が無くなるまで脱溶媒を行い、着色微粒子分散物を得た。

## 【 0 2 4 5 】

得られた着色微粒子分散物に、ジエチレングリコール 160 g、グリセリン 64 g、SURFYNOL 465 (Air Products & Chemicals 社) 7 g、及び尿素等の添加剤を加えた後、脱イオン水を加え、KOH 10 mol/l にて pH=9 に調整することにより、インクジェット用のライトマゼンタインクを作製した。下記表 3 に、得られたライトマゼンタインクの材料の組成を示した。

得られたインクジェット用インクについて、着色微粒子の体積平均粒子径をマイクロトラック UPA (日機装株式会社) を用いて測定したところ、47 nm であった。

## 【 0 2 4 6 】

さらに、使用する油溶性染料及び疎水性高沸点有機溶剤の種類を変更し、表 3 にしめす比較用インクセット 2 0 1 のマゼンタインク、ライトシアンインク、シアンインク、イエローインク及びブラックインクを作製した。

## 【 0 2 4 7 】



【表 3】

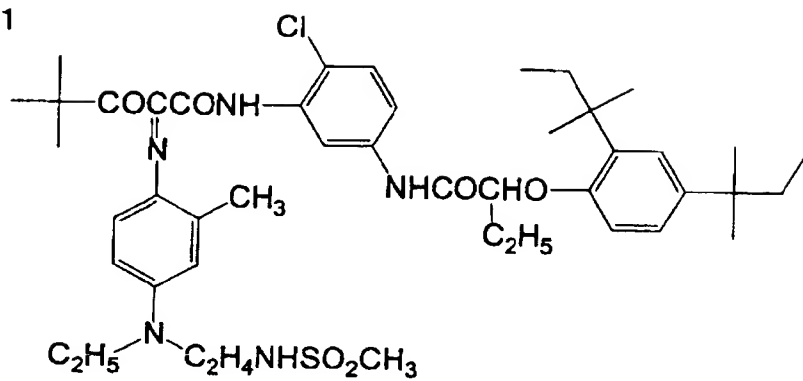
表 3 比較用インクセット 2 0 1

	ライトマゼンタ	マゼンタ	ライトシアン	シアン	イエロー	ブラック
染料(g/l)	M-6 5.00	M-6 20.0	C-1 9.3	C-1 37.2	Y-1 27.2	M-6 10.0 C-1 18.6 Y-1 13.6
高沸点有機溶媒(g/l)	S-1 3.8 S-2 6.3	15.0 25.0	7.0 11.8	27.9 47.0	20.4 34.0	31.7 53.3
紫外線吸収剤(g/l) (UV-1/2/3/4/5=1:2:2:3:1 混合物)	3.13	12.5	5.8	23.3	17.0	26.4
ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム(g/l)	3.13	12.5	5.8	23.3	17.0	26.4
ジエチレングリコール(g/l)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
尿素(g/l)	46.0	46.0	46.0	46.0	46.0	46.0
グリセリン(g/l)	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0
カーボン465(g/l)	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
トリエタノールアミン(g/l)	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
ベンゾトリアゾール(g/l)	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075
Proxel XL2(g/l)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
脱イオン水を加え1リッターとする。						
体積平均粒子径(nm)	47	53	56	57	49	64

【 0 2 4 8 】

【化 3 5】

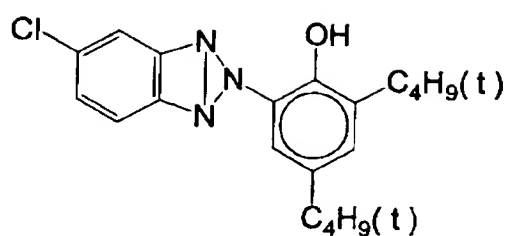
Y-1



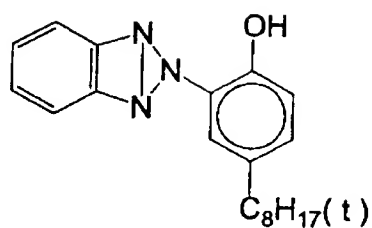
【0 2 4 9】

【化 3 6】

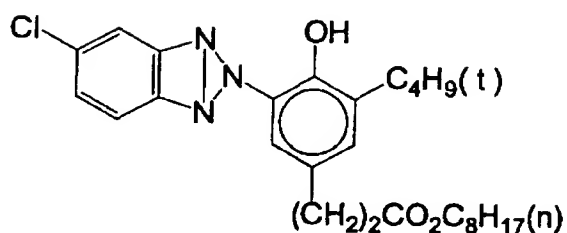
UV 1



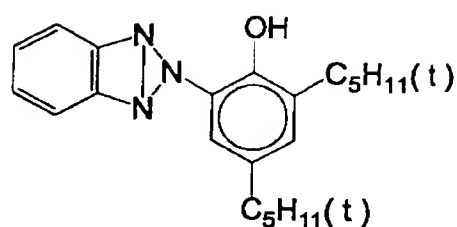
UV 2



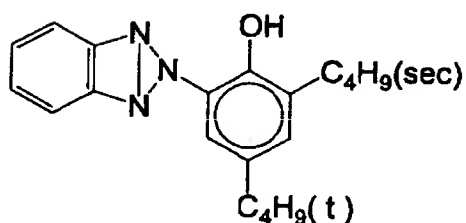
UV 3



UV 4



UV 5



(1), (2), (3), (4), (5) の

1 : 2 : 2 : 3 : 1 の混合物 (質量比)

【0 2 5 0】

< インクセット 2 0 2 ~ 2 0 6 の作製 >

前記比較用インクセット 2 0 1 の作製過程において、脱イオン水を加えた後に表 4 に示す本発明の水不溶性イオン性基含有ポリマー微粒子分散物を加えた以外

は、インクセット 2 0 1 と同様の工程で、本発明のインクセット 2 0 2 ～ 2 0 6 を作製した（なお、添加する脱イオン水と本発明の水不溶性イオン性基含有ポリマー分散物の総液量は一定とした。また、表 4 - 1 ～ 2 に示したイオン性基含有ポリマー微粒子分散物の質量は、インク 1 リットル中のポリマー固形分を表す。）。

## 【 0 2 5 1 】

## ＜インクセット 2 0 7 ～ 2 1 5 の作製＞

次に、前記比較用インクセット 2 0 1 の油溶性染料又は高沸点有機溶媒の種類ならびに量を表 4 - 1 ～ 2 に示すように変えた以外は、前記比較用インクセット 2 0 1 と同様にして、比較用インクセット 2 0 7 及び 2 1 1 を作製した。

さらに、比較用インクセット 2 0 7 及び 2 1 1 について、前記インクセット 2 0 2 ～ 2 0 6 と同様の方法で、表 4 - 1 ～ 2 に示した本発明の水不溶性のイオン性基含有ポリマー微粒子分散物を添加し、比較用インクセット 2 0 7 に対応する本発明のインクセット 2 0 8 ～ 2 1 0、比較用インクセット 2 1 1 に対応する本発明のインクセット 2 1 2 ～ 2 1 4 をそれぞれ作製した。

また、水溶性染料を用いた比較用インクセットとして表 5 に示したインクセット 2 1 5 を作製した。

## 【 0 2 5 2 】

【表4】

表4-1 インクセット201~207

インク セット		ライトマゼンタ	マゼンタ	ライトアン	シアン	イエロー	ブラック	備考
201	染料	M-6	M-6	C-1	C-1	Y-1	M-6 10.0 C-1 18.6	比較例
	高沸点有機溶媒	5.0g/l	20.0	9.3	37.2	27.2	Y-1 13.6	
	S-2	3.8	15.0	7.0	27.9	20.4	31.7	
	S-2/S-11	6.3	25.0	11.8	47.0	34.0	53.3	
	体積粒子径	4.7nm	5.3	5.6	5.7	4.9	6.4	
202	染料	M-6	M-6	C-1	C-1	Y-1	M-6 10.0 C-1 18.6	本発明
	高沸点有機溶媒	5.0g/l	20.0	9.3	37.2	27.2	Y-1 13.6	
	S-2	3.8	15.0	7.0	27.9	20.4	31.7	
	S-2/S-11	6.3	25.0	11.8	47.0	34.0	53.3	
	体積粒子径	4.7nm	5.3	5.6	5.7	4.9	6.4	
	油性基含有シリマー微粒子分散物	PD-1 50g/l	2.5	5.0	2.5	2.5	2.5	
203	染料	M-6	M-6	C-1	C-1	Y-1	M-6 10.0 C-1 18.6	本発明
	高沸点有機溶媒	5.0g/l	20.0	9.3	37.2	27.2	Y-1 13.6	
	S-2	3.8	15.0	7.0	27.9	20.4	31.7	
	S-2/S-11	6.3	25.0	11.8	47.0	34.0	53.3	
	体積粒子径	4.7nm	5.3	5.6	5.7	4.9	6.4	
	油性基含有シリマー微粒子分散物	PD-3 50g/l	2.5	5.0	2.5	2.5	2.5	
204	染料	M-6	M-6	C-1	C-1	Y-1	M-6 10.0 C-1 18.6	本発明
	高沸点有機溶媒	5.0g/l	20.0	9.3	37.2	27.2	Y-1 13.6	
	S-10	7.5	30.0	7.0	18.8	13.6	21.3	
	S-10/S-15	2.5	10.0	11.8	56.4	40.8	63.8	
	体積粒子径	4.8nm	5.1	4.9	5.6	4.5	6.0	
	油性基含有シリマー微粒子分散物	PD-1 50g/l	2.5	5.0	2.5	2.5	2.5	
205	染料	M-6	M-6	C-1	C-1	Y-1	M-6 10.0 C-1 18.6	本発明
	高沸点有機溶媒	5.0g/l	20.0	9.3	37.2	27.2	Y-1 13.6	
	S-10	7.5	30.0	7.0	18.8	13.6	21.3	
	S-10/S-15	2.5	10.0	11.8	56.4	40.8	63.8	
	体積粒子径	4.8nm	5.1	4.9	5.6	4.5	6.0	
	油性基含有シリマー微粒子分散物	PD-8 50g/l	2.5	5.0	2.5	2.5	2.5	
206	染料	M-6	M-6	C-1	C-1	Y-1	M-6 10.0 C-1 18.6	本発明
	高沸点有機溶媒	5.0g/l	20.0	9.3	37.2	27.2	Y-1 13.6	
	S-2	3.8	15.0	7.0	27.9	20.4	31.7	
	S-2/S-11	6.3	25.0	11.8	47.0	34.0	53.3	
	体積粒子径	4.7nm	5.3	5.6	5.7	4.9	6.4	
	油性基含有シリマー微粒子分散物	PD-8 20g/l	1.0	2.0	1.0	1.0	1.0	
	シリマーゲル (注1)	SBR 30g/l	1.5	3.0	1.5	1.5	1.5	
207	染料	MM-2	MM-2	CC-2	CC-2	YY-2	MM-2 4.5 CC-2	比較例
	高沸点有機溶媒	3.6g/l	14.4	17.4	69.6	26.5	34.8	
	S-2	2.6	10.5	12.6	50.5	19.2	YY-2 13.3	
	S-2/S-11	4.6	18.5	22.1	88.7	33.7	39.6	
	体積粒子径	4.3nm	4.8	5.3	5.6	4.7	69.6	
							6.1	

【0253】

【表5】

表4-2 インクセット208~214

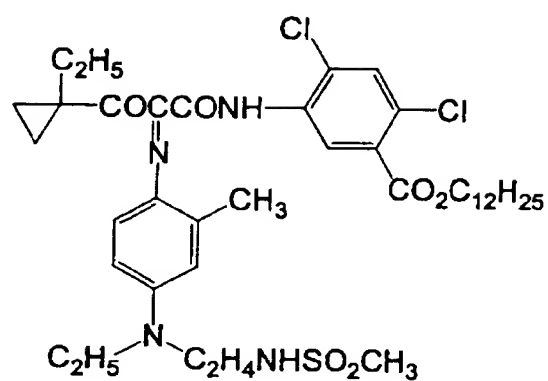
インク セット		ライトゼンタ	ゼンタ	ライトシアン	シアン	イエロー	フッラック	備考
208	染料 高沸点有機溶媒 S-2/S-11 体積粒子径 43nm 油性基含有モノマー 微粒子分散物	MM-2 3.6g/l S-2 2.6 S-11 4.6 43nm PD-2 50g/l	MM-2 14.4 10.5 18.5 48 25	CC-2 17.4 12.6 22.1 53 50	CC-2 69.6 50.5 88.7 56 25	YY-2 26.5 19.2 33.7 47 25	MM-2 6.5 CC-2 34.8 YY-2 13.3 39.6 69.6 61 25	本発明
209	染料 高沸点有機溶媒 S-2/S-11 体積粒子径 43nm 油性基含有モノマー 微粒子分散物	MM-2 3.6g/l S-2 2.6 S-11 4.6 43nm PD-4 50g/l	MM-2 14.4 10.5 18.5 48 25	CC-2 17.4 12.6 22.1 53 50	CC-2 69.6 50.5 88.7 56 25	YY-2 26.5 19.2 33.7 47 25	MM-2 6.5 CC-2 34.8 YY-2 13.3 39.6 69.6 61 25	本発明
210	染料 高沸点有機溶媒 S-2/S-11 体積粒子径 43nm 油性基含有モノマー 微粒子分散物	MM-2 3.6g/l S-2 2.6 S-11 4.6 43nm PD-9 50g/l	MM-2 14.4 10.5 18.5 48 25	CC-2 17.4 12.6 22.1 53 50	CC-2 69.6 50.5 88.7 56 25	YY-2 26.5 19.2 33.7 47 25	MM-2 6.5 CC-2 34.8 YY-2 13.3 39.6 69.6 61 25	本発明
211	染料 高沸点有機溶媒 S-9/S-24 体積粒子径 42nm 油性基含有モノマー 微粒子分散物	MM-3 3.6g/l S-9 2.9 S-24 4.3 42nm PD-5 30g/l	MM-3 14.4 11.5 17.3 45 15	CC-3 17.4 13.9 20.9 50 30	CC-3 69.6 55.7 83.5 58 15	YY-2 26.5 21.2 31.8 47 15	MM-3 6.5 CC-3 34.8 YY-2 13.3 43.6 65.5 62 15	比較例
212	染料 高沸点有機溶媒 S-9/S-24 体積粒子径 42nm 油性基含有モノマー 微粒子分散物	MM-3 3.6g/l S-9 2.9 S-24 4.3 42nm PD-5 30g/l	MM-3 14.4 11.5 17.3 45 15	CC-3 17.4 13.9 20.9 50 30	CC-3 69.6 55.7 83.5 58 15	YY-2 26.5 21.2 31.8 47 15	MM-3 6.5 CC-3 34.8 YY-2 13.3 43.6 65.5 62 15	本発明
213	染料 高沸点有機溶媒 S-9/S-24 体積粒子径 42nm 油性基含有モノマー 微粒子分散物	MM-3 3.6g/l S-9 2.9 S-24 4.3 42nm PD-1 30g/l PD-6 20g/l	MM-3 14.4 11.5 17.3 45 15 10	CC-3 17.4 13.9 20.9 50 30 20	CC-3 69.6 55.7 83.5 58 15 10	YY-2 26.5 21.2 31.8 47 15 10	MM-3 6.5 CC-3 34.8 YY-2 13.3 43.6 65.5 62 15 10	本発明
214	染料 高沸点有機溶媒 S-9/S-24 体積粒子径 42nm 油性基含有モノマー 微粒子分散物	MM-3 3.6g/l S-9 2.9 S-24 4.3 42nm PD-2 80g/l	MM-3 14.4 11.5 17.3 45 40	CC-3 17.4 13.9 20.9 50 80	CC-3 69.6 55.7 83.5 58 40	YY-2 26.5 21.2 31.8 47 40	MM-3 6.5 CC-3 34.8 YY-2 13.3 43.6 65.5 62 40	本発明

注1: SBR ~ スチレン/ブタジエン (37/63:質量比) のラテックス (乳化重合品)

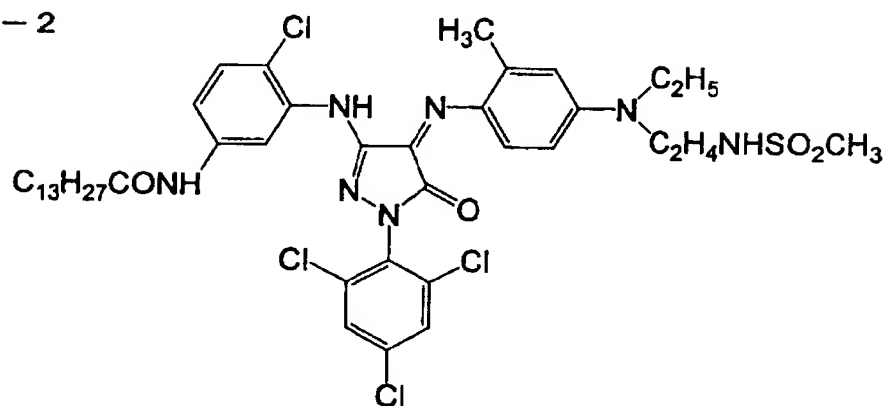
【0254】

【化 37】

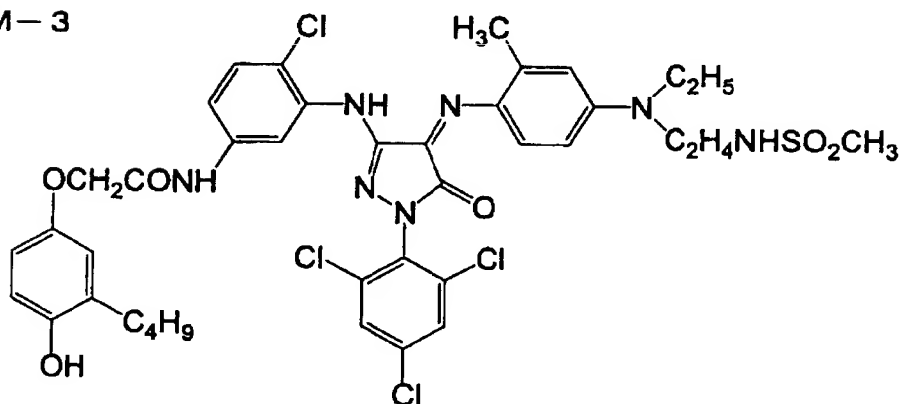
YY-2



MM-2



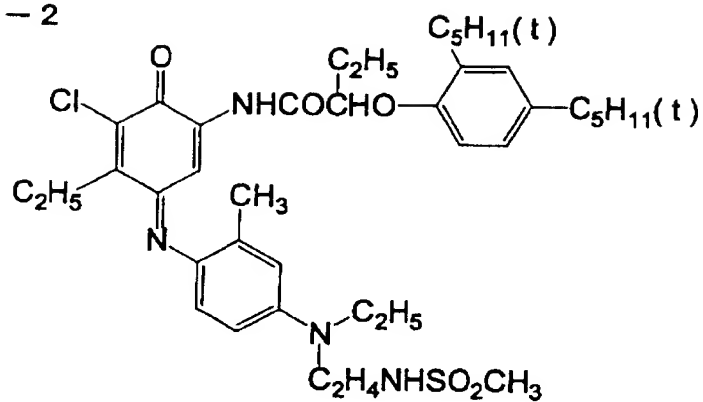
MM-3



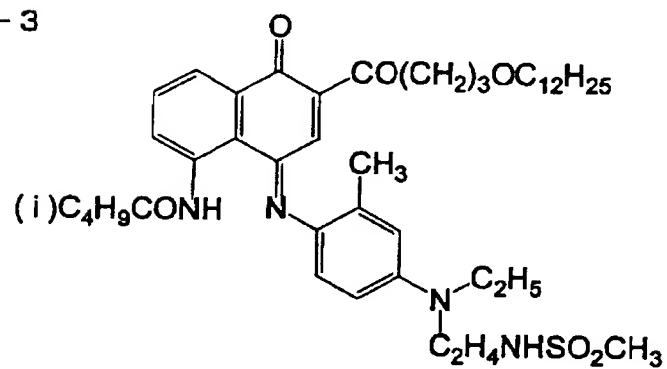
【0255】

【化 3 8】

CC-2



CC-3



【 0 2 5 6】



【表 6】

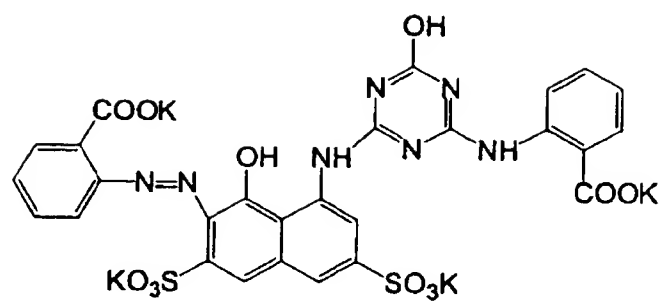
表5 比較用インクセット215

	ライトマゼンタ	マゼンタ	ライトシアン	シアン	イエロー	ブラック
染料 (g/l)	A-1 7.0g	A-1 28.0	A-2 8.75	A-2 35.0	A-3 14.7 A-4 14.0	A-5 20.0 A-6 20.0 A-7 20.0 A-3 21.0 20
ジエチレングリコール (g/l)	150	110	130	200	160	—
尿素 (g/l)	37	46	—	—	—	—
グリセリン (g/l)	130	130	150	180	150	120
トリエチレングリコールモノブチルエーテル (g/l)	130	140	130	140	130	—
ジエチレングリコールモノブチルエーテル (g/l)	—	—	—	—	—	230
2-ヒドロキシ	—	—	—	—	—	80
サフイナル 465	10.5	11.5	11.1	9.8	—	—
サフイナル TG	—	—	—	—	9.0	8.5
トリエタノールアミン	6.9	7.4	6.8	6.7	0.8	17.9
ベンゾトリアゾール (g/l)	0.08	0.07	0.08	0.08	0.06	0.06
Proxel XL2 (g/l)	3.5	2.5	1.8	2.0	2.5	1.8
脱イオン水を加え1リッターとする。						

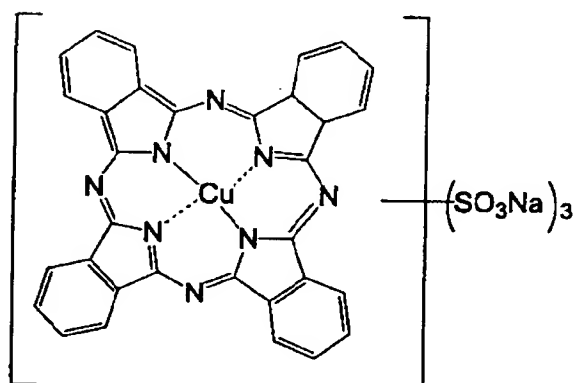
【 0 2 5 7 】

【化 39】

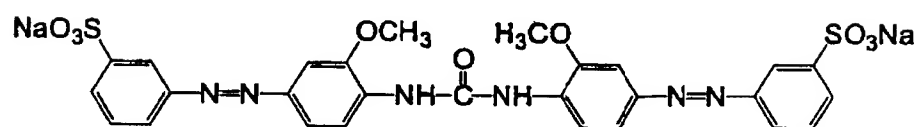
A-1



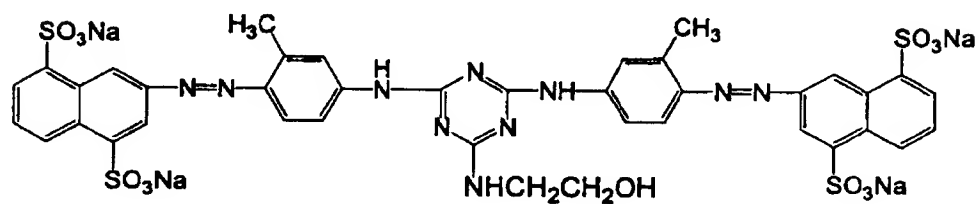
A-2



A-3



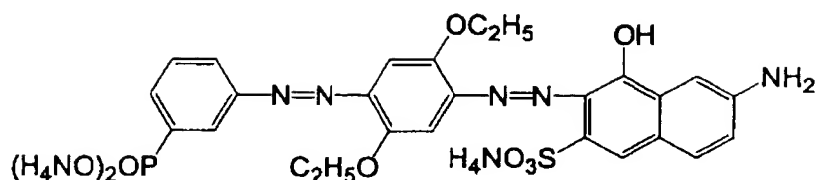
A-4



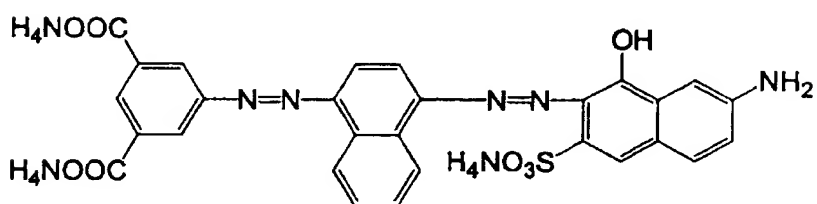
【0258】

【化 4 0】

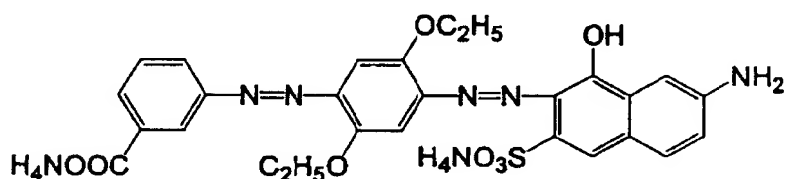
A-5



A-6



A-7



【0 2 5 9】

＜画像記録及び評価＞

作製したインクセット201～215を、インクジェットプリンターPM670C（EPSON（株）製）のカートリッジに充填し、同機にてインクジェットペーパーフォト光沢紙EX（富士写真フイルム（株）製）に画像を印刷し、以下の評価を行った。

【0 2 6 0】

－印刷性能①－

カートリッジをプリンターにセットし、全ノズルからのインクの吐出を確認した後、A4用紙20枚に画像を出力し、印字の乱れを以下の基準で評価した。

A：印刷開始から終了まで印字の乱れが無かった。

B：印字の乱れのある出力が発生した。

C：印刷開始から終了まで印字の乱れがあった。

【 0 2 6 1 】

－印刷性能②－

カートリッジを 6 0 ℃ にて 2 日放置した後、印刷性能①と同様の方法にて印字の乱れを評価した。

【 0 2 6 2 】

－乾燥性－

乾燥性は、印刷直後に指で触ったときの汚れを目視にて評価し、乾燥性が良好なものを○、良好でないものを×とした。

－細線の滲み－

細線の滲みについては、イエロー、マゼンタ、シアン及びブラックの細線パターンを印字し、目視にて滲みの評価①を行った。ブラックについてはマゼンタインクをベタに印字した後、ブラックの細線をさらに印字し、目視にて 2 色の接触による細線の滲みの評価②も行った。

【 0 2 6 3 】

－耐水性－

耐水性については、得られた画像を 1 0 秒間脱イオン水に浸漬した後、画像の滲みを目視にて評価した。

－画像堅牢性－

画像堅牢性については、イエロー、マゼンタ、シアン及びブラックの印字サンプルを作成し、暗熱保存性、即ち、以下に示す色素残存率（％）を測定することにより評価を行った。

8 0 ℃－1 0 % R H の条件において、1 4 日間試料を保存した場合の前後での濃度比率を、以下の方法で色素残存率（％）として求めた。

・色素残存率（％）＝（8 0 ℃－1 0 % R H 1 4 日放置後の濃度）／印字直後の濃度 × 1 0 0

評価は、色素残存率が 8 0 ～1 0 0 % の場合を A、6 0 ～8 0 % の場合を B、4 0 ～6 0 % の場合を C、4 0 % 以下の場合を D として、4 段階の評価を行った

得られた結果を表6及び表7に示す。

【0264】

【表7】

表6 インクセット201～215の評価結果

インクセ ット	印字性能①	印字性能 ②	乾燥性	細線の滲 み①	細線の滲 み②	耐水性	備考
201	A	A	○	○	○	○	比較例
202	A	A	○	○	○	○	本発明
203	A	A	○	○	○	○	本発明
204	A	A	○	○	○	○	本発明
205	A	A	○	○	○	○	本発明
206	A	A	○	○	○	○	本発明
207	A	B	○	○	○	○	比較例
208	A	A	○	○	○	○	本発明
209	A	A	○	○	○	○	本発明
210	A	A	○	○	○	○	本発明
211	A	B	○	○	○	○	比較例
212	A	A	○	○	○	○	本発明
213	A	A	○	○	○	○	本発明
214	A	A	○	○	○	○	本発明
215	A	A	×	×	×	×	比較例

【0265】

【表8】

表7 インクセット201～215における色素残存率

インクセ ット	色素残存率 (%)				備 考
	イエロー	マゼンタ	シアン	ブラック	
201	C	C	C	C	比較例
202	B	B	B	B	本発明
203	B	B	B	B	本発明
204	A	A	A	A	本発明
205	A	A	A	A	本発明
206	A	A	A	A	本発明
207	C	D	D	D	比較例
208	B	C	C	C	本発明
209	B	C	C	C	本発明
210	B	C	C	C	本発明
211	C	D	D	D	比較例
212	B	C	C	C	本発明
213	B	C	C	C	本発明
214	B	C	C	C	本発明
215	B	C	C	B	比較例

【0266】

## (実施例 3)

実施例 2 で作製した同じインクを、インクジェットプリンター B J - F 8 5 0 (C A N O N (株) 製) のカートリッジに詰め、同機にて画像をインクジェットペーパーフォト光沢紙 E X (富士写真フイルム (株) 製) に出力し、実施例 2 と同様な評価を行ったところ、実施例 2 と同様な結果が得られた。

## 【 0 2 6 7 】

実施例 1 ～ 3 の結果から、本発明のインクジェット用インクは、経時安定性が著しく改良されていることが明らかとなった。また、本発明のインクジェット用インクを用いたインクセットは、印刷性能、乾燥性及び耐水性に優れ、細線を出力する際の性能も滲みがなく優れていた。また、画像堅牢性の改良効果が顕著であった。

## 【 0 2 6 8 】

## 【発明の効果】

本発明によると、サーマル、圧電、電界又は音響インクジェット方式に好適であり、紙依存性がなく、任意に選択した紙に印字した際の発色性・色調に優れ、高記録濃度を可能とし、写真画質用紙へのインク浸透性に優れ、印字直後の汚れを解消し、かつ画像の耐水性、画像堅牢性に優れるとともに、インクの経時安定性及び吐出安定性にも優れるインクジェット用インク、該インクジェット用インクの製造方法、及び、該インクジェット用インクを用い、高品質の記録が可能なインクジェット記録方法を提供することができる。

【書類名】 要約書

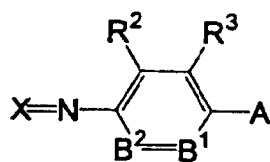
【要約】

【課題】 サーマル、圧電、電界又は音響インクジェット方式に好適であり、紙依存性がなく、任意に選択した紙に印字した際の発色性・色調に優れ、高記録濃度を可能とし、写真画質用紙へのインク浸透性に優れ、印字直後の汚れを解消し、かつ画像の耐水性、画像堅牢性に優れるとともに、インクの経時安定性及び吐出安定性にも優れるインクジェット用インクを提供する。

【解決手段】 沸点 150℃ 以上の疎水性高沸点有機溶媒及び油溶性染料を少なくとも含有する着色微粒子分散物に、水不溶性のイオン性基含有ポリマーを添加してなるインクジェット用インクである。前記水不溶性のイオン性基含有ポリマーを乳化分散によって微粒子分散物とし、着色微粒子分散物に添加する態様が好ましく、また、前記油溶性染料としては、下記一般式 (I) で表される油溶性染料が好ましい。

【化 1】

一般式 (I)



【選択図】 なし



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地  
氏 名 富士写真フイルム株式会社